



# Muscles artificiels à base d'hydrogel électroactif

Maria Bassil

## ► To cite this version:

Maria Bassil. Muscles artificiels à base d'hydrogel électroactif. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2009. Français. NNT : 2009LYO10127 . tel-00688340

**HAL Id: tel-00688340**

**<https://theses.hal.science/tel-00688340>**

Submitted on 17 Apr 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE EN COTUTELLE  
DE L'UNIVERSITE DE LYON ET DE L'UNIVERSITE LIBANAISE

Délivrée par



L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1  
Ecole Doctorale des Matériaux

UNIVERSITE LIBANAISE  
Ecole Doctorale des Sciences et de Technologie



DIPLOME DE DOCTORAT

Soutenue publiquement le 15 Septembre 2009

par

Mlle Maria Joseph BASSIL

Titre: Muscles Artificiels à Base d'Hydrogel Electroactif  
Artificial Muscle Fabrication Based on Electroactive Hydrogel

Directeur de thèse :  
Mr. Mario El TAHCHI  
Mr. Joel DAVENAS

Jury: Mme. Zeinab SAAD  
Mr. Jean-François FELLER  
Mr. Houssam El RASSY  
Mr. Yves MONTEIL  
Mr. Mario El TAHCHI  
Mr. Joel DAVENAS

Invitée: Mme. Gisèle BOITEUX  
Mme. Rita NABBOUT

*Je dédie ce travail:*

*A mes chers parents, pour m'avoir permis de réaliser mes études dans  
d'excellentes conditions.*

*Que Dieu m'aide à être adepte de ce que vous m'avez appris.*

*A mes frères et à ma sœur, pour tout leur encouragement.*

*A mes amis et à ma famille, pour les meilleurs moments passés  
ensemble.*

*Que nos souvenirs s'attachent à notre affection et à nos sincères  
sentiments.*

*A ma passion...*

## *Remerciements*

*Le travail que je présente est le résultat des efforts accomplis par mon directeur de thèse Dr. Mario El Tahchi pour qui j'ai la plus grande estime et sans qui ce travail n'aurait jamais vu le jour. J'ai eu l'honneur de bénéficier de son expérience et son souci du travail sérieux. Je tiens à le remercier de m'avoir initiée à la recherche et pour son sens de l'humour qui a rendu le travail plus agréable et plus intéressant.*

*Je remercie de même Mr. Joël Davenas et Mme. Gisèle Boiteux pour leur coopération et pour toutes les discussions scientifiques qui ont contribué à l'avancement du travail.*

*Je suis reconnaissante à Mr. Jean-François Feller et à Mr. Houssam El Rassy d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse.*

*Je tiens à remercier Mme. Zeinab Saad ainsi que chacun des membres de mon jury de me faire l'honneur d'assister à ma soutenance.*

*J'exprime aussi ma gratitude à Mme. Rita Nabbout pour son aide dans la partie biologie et pour le soutien qu'elle m'a accordé.*

*Cela va de soi, que je remercie aussi vivement et sincèrement Dr. Yves Monteil et Dr. Antonio Khoury qui étaient toujours disponibles pour toute aide.*

*Je remercie Dr. Senentxu Lanceros-Mendez de l'Université de Minho au Portugal pour avoir réalisé les photos de microscopie électronique.*

*Je n'oublie pas aussi d'adresser mes remerciements à tous les membres du LPA/GBM et du LMPB.*

*Finalement merci à Dieu qui m'a permis de fréquenter une telle société amicale, compétente et professionnelle.*

## Summary

---

Hydrolyzed Polyacrylamide (PAAM) hydrogels are electroactive, biocompatible and non-biodegradable materials. Their main attractive characteristic is their operative similarity with biological muscles and particularly their life-like movement. They suit better the artificial muscle fabrication despite their response time which stays low compared to natural human muscle due to their bulky structure and due to the kinetics of the size dependence of their volume change.

In order to copy the natural skeletal muscle design into a new artificial muscle system this study is divided into two steps.

The first step is the development of a comprehensive study of the hydrogel itself in order to obtain the elementary background needed for the design of actuating devices based on this material. The effect of polymerization parameter on the hydrogel properties is investigated. The electrochemical properties and actuation mechanisms of the hydrogel is studied, the bending of PAAM actuators induced by electric field is discussed and a mechanism for the bending phenomenon is proposed.

The second step is the proposition of a new artificial muscle architecture based on PAAM hydrogel. The model consists on a fiber like elements of hydrolyzed PAAM, working in parallel, embedded in a thin conducting gel layer which plays the role of electrodes. The fiber-like elements enable the system to exhibit relatively rapid response and the gel layers enhance their mechanical properties.

Aiming to realize the model we have put in place a new electrospinning setup which is a modified process for the production of micro to nanofibers via electrostatic fiber spinning of polymer solutions. The main advantage of this technology is to produce aligned electrospun fibers over large areas by simple and a low cost process making it possible to produce fiber-based devices efficiently and economically. Using this setup, we succeeded in the fabrication of electroactive crosslinked hydrogel microfibers that can achieve fast electroactive response.

## Keywords

---

Muscle, Electroactive polymer, Hydrogel, Polyacrylamide.

## Résumé

---

Les hydrogels de Polyacrylamide (PAAM) hydrolysés sont des matériaux électroactifs biocompatibles non biodégradables. Ils possèdent des propriétés très proches de celles du muscle naturel et leur mode opérationnel basé sur la diffusion d'ions est similaire à celui existant dans les tissus musculaires naturels. Compte tenu de ces caractéristiques, ces hydrogels sont de bons candidats pour la conception de nouveaux muscles artificiels. Le problème qui limite leur utilisation réside dans leur temps de réponse qui reste encore inférieur à celui du système de fibres musculaires naturelles. Leur fonction actuatrice est limitée par le phénomène de diffusion en raison de leur structure massique qui est à l'origine de cycles de fonctionnement relativement lents.

Dans le but de développer un nouveau système artificiel mimant le comportement du muscle squelettique naturel cette étude se divise en deux grandes étapes.

La première étape vise le développement d'une étude de la synthèse de l'hydrogel de PAAM et de son mode de fonctionnement. Dans cette étude les effets des paramètres gouvernant la polymérisation sur les propriétés des hydrogels sont évalués. Les propriétés électrochimiques et le mécanisme d'activation des actuateurs soumis à une excitation électrique sont étudiés et le mode de fonctionnement des actuateurs est caractérisé et expliqué.

La seconde étape est la proposition et le développement d'une nouvelle architecture de muscle artificiel à base de PAAM. Cette architecture consiste en une structure fibreuse du gel encapsulée par une couche en gel conducteur jouant le rôle d'électrodes. La structure fibreuse permet au système d'exhiber une réponse rapide et la couche en gel améliore ses propriétés mécaniques.

Comme un premier pas dans la réalisation du modèle nous avons mis en place un nouveau procédé basé sur la technique d'électrofilage qui permet la génération de fibres linéairement disposées. En utilisant ce processus nous avons réussi à fabriquer des microfibres de PAAM réticulées, électroactives montrant des réponses rapides.

## Mots clés

---

Muscles, Polymères ElectroActifs, Hydrogel, Polyacrylamide.

# **Table des Matières**

<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1. Le Muscle Naturel: Un Système Biologique</b>	
I. Introduction	4
II. Structure des muscles squelettiques striés	4
III. Activité musculaire	6
IV. Propriétés des muscles squelettiques des mammifères	7
V. Étude électrophysiologique	7
VI. Conclusion	9
Références	10
<b>Chapitre 2. Revue Bibliographique</b>	
<b>Partie I: Les Polymères Electroactifs (PEA)</b>	
I. Introduction	11
II. Matériaux intelligents	11
III. Définition des polymères électroactifs	11
<i>III. a. Les matériaux piézoélectriques</i>	14
<i>III. b. Les polymères diélectriques</i>	14
<i>III. c. Les papiers électroactifs</i>	15
<i>III. d. Les composites métal - polymères ioniques (IPMC)</i>	15
<i>III. e. Les polymères conducteurs</i>	16
<i>III. f. Les gels de polymère</i>	16
IV. Principales caractéristiques des deux familles de polymères électroactifs	17
V. Définition d'un biomatériau	20
VI. Définition de la biocompatibilité	21
VII. Choix du matériau	21
VIII. Conclusion	22
Références	22
<b>Partie II: Gels et Hydrogels</b>	
I. Introduction	23
II. Définition des gels	23
<i>II. a. Gels physiques</i>	25
<i>II. b. Gels chimiques</i>	26
III. Hydrogel	27
IV. Polyacrylamide	28
<i>IV. a. Pourquoi le polyacrylamide</i>	28
<i>IV. b. Les secteurs d'exploitation du polyacrylamide</i>	29

V. Polymérisation radicalaire libre	30
V. a. L'amorçage	31
V. b. La propagation	32
V. c. La terminaison	33
V. d. Vitesse de polymérisation	33
V. e. Longueur de chaîne cinétique	34
V. f. Inhibition de la polymérisation	35
VI. Mécanisme de gélification	35
VII. Formation du gel ionique: Hydrolyse du gel de polyacrylamide	38
VIII. Hydratation des gels de polyacrylamide hydrolysés	39
IX. Thermodynamique du gonflement	40
IX. a. Gonflement à l'équilibre des gels neutres	40
IX. b. Gonflement à l'équilibre des gels ioniques	43
XI. Conclusion	44
Références	44

### **Patrie III: Filage par Voie Electrostatique**

I. Introduction	48
II. Principe	48
III. Développement historique de la technique	50
IV. Effet des paramètres d'appareillage sur la morphologie des fibres	52
V. Potentiel de la technologie	53
VI. Propriétés des fibres	54
VII. Applications potentielles des fibres obtenues par électrofilage	54
VIII. Conclusion	55
Références	55

### **Chapitre 3. Etude de l'Hydrogel**

I. Introduction	56
II. Matériels et méthodes	56
II. a. Produits chimiques	56
II. b. Préparation des gels	56
II. c. Hydrolyse	56
II. d. Mesure du taux de gonflement à l'équilibre	57
II. e. Les profils de température	59
III. Taux d'hydrolyse	63
IV. Effet de la température sur la polymérisation	65
V. Effet des concentrations de la solution de pré-gel sur la polymérisation	67
V. a. Effet de la concentration en agent de réticulation	67
V. b. Effet de la concentration en monomère	69
V. c. Effet de la concentration en amorceur et en catalyseur	73



VI. Polymérisation sous vide	77
VII. Conclusion	78
Références	79

#### **Chapitre 4. Electroactivité et Mode de Fonctionnement**

I. Introduction	80
II. Electroactivité	80
III. Caractéristiques électriques du mouvement	81
IV. Mode de fonctionnement	86
IV. a. <i>Etude qualitative: Nouvelle méthode de caractérisation de la distribution du pH à l'intérieur(e) de l'actuateur en hydrogel</i>	86
IV. b. <i>Etude quantitative: Stimulation chimique</i>	91
IV. c. <i>Interprétation du mode de fonctionnement</i>	94
V. Conclusion	95
Références	95

#### **Chapitre 5. Nouvelle Conception d'un Muscle Artificiel**

I. Introduction	96
II. Actuateur linéaire	96
III. Effet du diamètre des gels cylindriques sur le gonflement et la vitesse de la réponse	98
III. a. <i>Effet du diamètre des gels sur le gonflement</i>	98
III. b. <i>Effet du diamètre des gels cylindriques sur leur vitesse de réponse</i>	100
IV. Nouvelle architecture d'un muscle artificiel à base de polyacrylamide	101
V. Présentation de la surface d'échange ionique	102
VI. Conclusion	103
Références	104

#### **Chapitre 6. Filage par Voie Electrostatique**

I. Position du problème	105
II. Premier procédé d'électrofilage développé	106
II. a. <i>Présentation du dispositif</i>	106
II. b. <i>Le précurseur</i>	107
II. c. <i>Résultats</i>	107
II. d. <i>Discussion</i>	108
III. Méthodologie de développement du procédé de filage	109
III. a. <i>Dispositif existant pour la production des fibres linéaires</i>	109
III. b. <i>Nouvelle stratégie</i>	110
IV. Nouveau dispositif expérimental d'électrofilage de fibres linéaires	110

V. Solutions de précurseurs	112
VI. Condition de mesure des diamètres	114
VII. Régulation de l'appareillage pour un filage contrôlé	115
VIII. Traitement des microfibres collectées	117
IX. Taux d'hydratation des microfibres	118
X. Électroactivité des fibres	120
XI. Conclusion	123
Références	124
<b>Conclusion Générale</b>	<b>125</b>
<b>Perspectives</b>	
I. Polymérisation photochimique	126
II. Couche conductrice de gel	127
II. Étude de la biocompatibilité du gel	129
III. Pompe non - mécanique pour la filtration de l'eau	130
<b>Annexe</b>	
<b>Annexe 1</b>	<b>i</b>
<b>Annexe 2</b>	<b>iv</b>
<b>Annexe 3</b>	<b>vi</b>

# Introduction générale

---

Le domaine des connaissances consistant à s'inspirer des mécanismes de la biologie a été appelé Bionique par Jack Steele en 1960. En 1969 Otto Schmitt a inventé le terme Biomimétique « Biomimetics » (*bios*, signifie vie, et *mimesis*, signifie à imiter) [1].

La démarche consistant à s'inspirer de l'organisation de la nature n'est pas récente, des traces remontant à l'antiquité en témoignent. De façon plus ou moins consciente, les architectes, les ingénieurs et les physiciens ont été nombreux, au fil de l'histoire, à puiser dans les modèles de la nature. Par exemple: les colonnes des temples égyptiens sont des modélisations des palmiers; à la fin du XIXe siècle Gustave Eiffel s'est inspiré de la structure interne de l'os, charpenté en alvéoles, en créant la structure en enchevêtrements de poutrelles de la Tour Eiffel; la peinture extérieure autonettoyante commercialisée en 1999 est inspirée par la feuille de Lotus et il existe bien d'autres exemples dans les domaines de l'aéronautique, la robotique, l'intelligence artificielle, la construction, les nanotechnologies... La nature est un réservoir inépuisable d'idées pour l'innovation [1-2].

La fabrication d'un système capable de remplacer le muscle de l'homme tout en conservant la flexibilité de son mouvement naturel est toujours considérée comme une utopie. Mais les travaux des chercheurs développés de par le monde à partir des Polymères ElectroActifs (PEA) ont montré que la fiction peut devenir réalité.

En 1940, W. Kuhn a montré que les gels stimulés chimiquement comme des muscles artificiels peuvent soulever une charge quand ils sont gonflés par un solvant. Ensuite des travaux développés par T. Tanaka dans les années 1980 sur les gels ont initié le développement tant au niveau de la théorie qu'au niveau des applications de ces matériaux.

Les études réalisées sur les PEAs montrent que les gels présentent des propriétés proches de celles du muscle naturel, mais un problème se pose au niveau de leur temps de réponse qui reste encore faible par rapport à celui du système naturel. Leur fonction actuatrice est limitée par le phénomène de diffusion, induisant des cycles de fonctionnement relativement lents.

Comme toute démarche dans le domaine du biomimétisme nous avons cherché à observer le système naturel, comprendre ses comportements et essayer de les reproduire en utilisant les technologies que nous maîtrisons.

Le chapitre 1 présente une étude bibliographique et expérimentale du système biologique. Cette étude du muscle naturel est une étape indispensable dans la compréhension du système que nous cherchons à imiter.

Le chapitre 2 présente une revue bibliographique sur les PEAs, matériaux parmi lesquelles nous avons cherché le matériau le plus convenable à être utilisé dans la réalisation de notre système. Il présente aussi une revue bibliographique sur les hydrogels à base de Polyacrylamide (PAAM) ainsi que sur la méthode d'électrofilage sur laquelle nous nous sommes basés dans la mise au point d'un nouveau processus de fabrication des microfibres en gel linéairement disposées.

Le chapitre 3 présente une étude expérimentale du gel en masse ou à l'échelle macroscopique. Il traite le gel en tant que matériau et montre les effets des différents facteurs sur sa polymérisation, ses propriétés et sa microstructure.

Le chapitre 4 présente une étude de l'électroactivité de l'hydrogel. Dans cette partie le mode de fonctionnement de l'hydrogel est caractérisé par une nouvelle méthode et expliqué en détails. Comprendre les caractéristiques et le mode de fonctionnement des hydrogels sera la clé de leur utilisation dans tout système ultérieur.

Le chapitre 5 présente une nouvelle conception d'un muscle artificiel à base de PAAM, cette nouvelle architecture est basée sur les propriétés de l'hydrogel et s'inspire du muscle naturel.

Le chapitre 6 introduit un nouveau processus d'électrofilage mis en place pour la fabrication des micros actuateurs linéaires en gel de PAAM et présente les caractéristiques électroactives des microfibres à l'échelle micrométrique.

Les perspectives constituent la dernière partie de ce manuscrit. Elle ouvre de nouvelles pistes de réflexions en présentant des études initiées durant la thèse et qui ont besoin d'être développées plus précisément pour les mener à bonne fin.

**Les innovations les plus importantes de ce travail de thèse sont:**

- **La méthode de caractérisation, peu coûteuse et simple, de la distribution du pH à l'intérieur d'un actuateur en hydrogel,**
- **La mise au point d'un processus d'électrofilage qui génère des microfibres longues linéairement disposées sur de larges surfaces,**
- **La génération des microfibres réticulées et électroactives en hydrogel. Ces fibres présentent des propriétés adaptables de gonflement et des propriétés mécaniques variables ainsi que des temps de réponse très rapides pouvant apporter des solutions nouvelles à des problèmes anciens,**
- **Le développement d'une pompe non-mécanique contrôlable par une tension électrique pour la filtration de l'eau.**

## Références:

- [1] Y. Cohen, *Biomimetics: mimicking and inspired-by biology*, Proceedings of the SPIE smart structures conference, San Diego, CA., SPIE 5759-02, March (2005).
- [2] F. E. Fish, *Limits of nature and advances of technology: what does biomimetics have to offer to aquatic robots*, Appl. biol. biotech **3** (2006) 4940.

# Chapitre 1

---

## *Le Muscle Naturel: Un Système Biologique*

- I. Introduction
- II. Structure des muscles squelettiques striés
- III. Activité musculaire
- IV. Propriétés des muscles squelettiques des mammifères
- V. Etude électrophysiologique
- VI. Conclusion

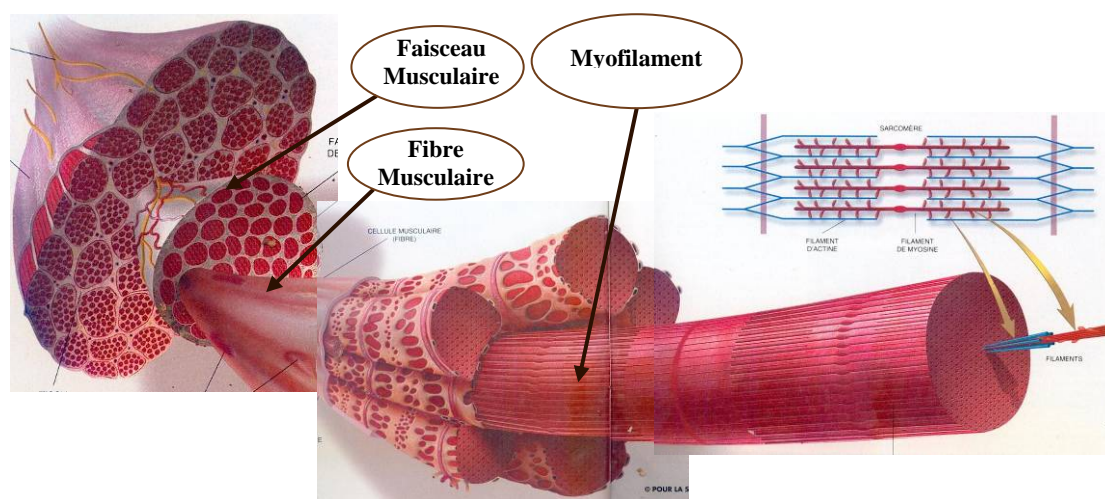
## I. Introduction

Puisque le système naturel est utilisé comme source d'inspiration pour tout développement dans le domaine de la biomimétique, une introduction biologique est nécessaire pour analyser le mécanisme de fonctionnement du système que nous cherchons à imiter.

Dans ce chapitre, nous présentons une étude descriptive des muscles squelettiques naturels. Partant de la structure d'un muscle squelettique strié, nous aboutirons à la théorie du glissement des myofilaments qui explique la contraction de la fibre musculaire. Nous présentons ensuite les propriétés du muscle squelettiques des mammifères. Le chapitre se termine par une expérience effectuée sur le muscle d'une grenouille. Des myogrammes reflétant le comportement mécanique des muscles squelettiques en fonction du potentiel d'excitation sont enregistrés, dans le but de trouver une approche électro-physiologique entre le fonctionnement du muscle naturel et d'un polymère électroactif.

## II. Structure des muscles squelettiques striés

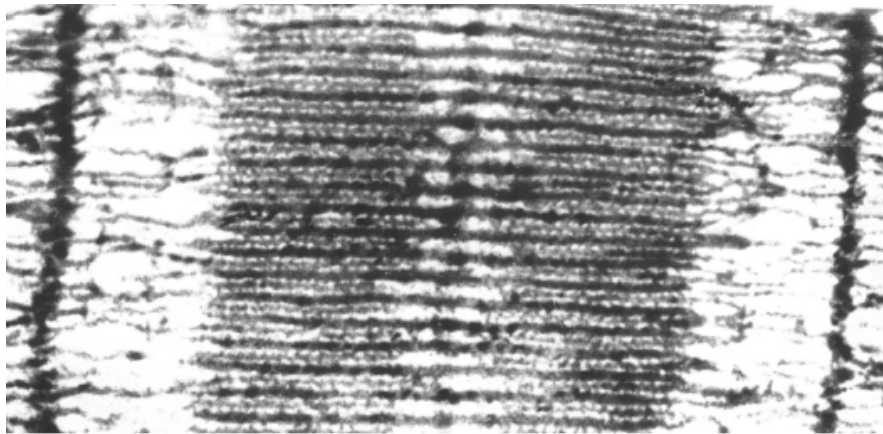
Les muscles sont des machines qui convertissent l'énergie chimique en énergie mécanique. Le muscle est composé de 75% d'eau, 18% de protéines et 7% de lipides. Il est formé de plusieurs faisceaux dont chacun est composé d'un ensemble de fibres musculaires. La fibre est l'unité structurale et fonctionnelle du muscle (Figure 1). À l'intérieur de chaque fibre est disposée une centaine de myofilaments qui constituent les éléments contractiles de la fibre [1-2].



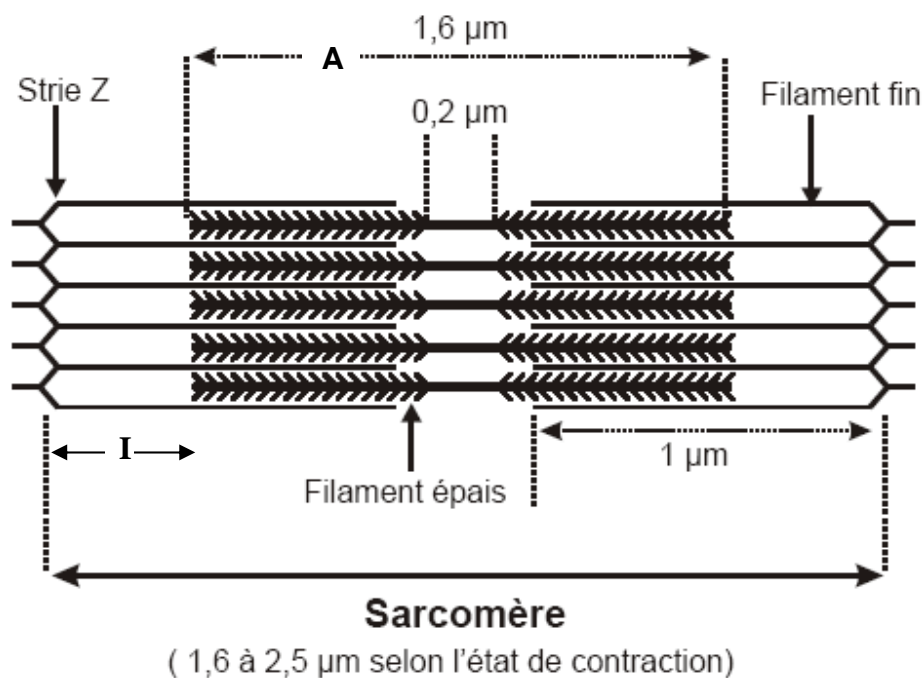
**Figure 1.** Structure du muscle squelettique.

Chaque myofilament présente une succession de bandes sombres A et de bandes claires I. Au milieu de chaque bande I se trouve une bande Z. L'espace délimité par deux stries Z consécutives est dit sarcomère (Figure 2).

Le sarcomère est l'unité de contraction élémentaire du muscle qui présente une succession de myofilaments de myosine et de myofilaments d'actine (Annexe 1(a)). Les sarcomères en série assurent l'allongement tandis que les sarcomères en parallèle assurent l'accroissement en diamètre du muscle [2-3].



(a)



(b)

**Figure 2.** (a) Sarcomère vu au microscope électronique, (b) Représentation schématique du sarcomère «unité de contraction élémentaire de la fibre».

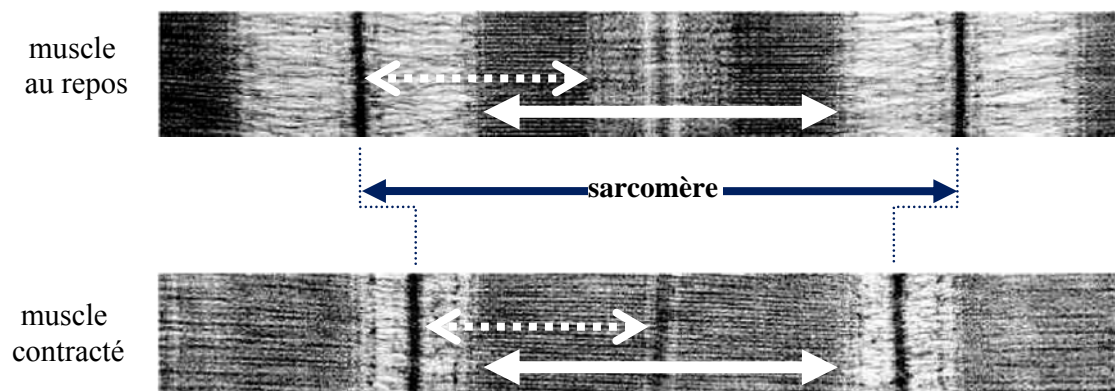


### III. Activité musculaire

La fibre musculaire est une cellule excitable (quelques cms de longueur et 10 à 100  $\mu\text{m}$  de diamètre). Dans les conditions physiologiques, elle répond à une excitation nerveuse par une contraction.

Les influx nerveux lui parviennent par les motoneurones prenant naissance dans la moelle épinière. La transmission de ces influx nerveux des terminaisons du motoneurone à la fibre musculaire se fait à travers un espace synaptique dit la plaque motrice. Au niveau de la plaque motrice, le message électrique est converti en un message chimique ce qui induit la libération des ions calcium dans la fibre et déclenche un ensemble de changements moléculaires au niveau des filaments d'actines et de myosines (Annexe 1 (b)).

La succession de ces processus moléculaires constituent un cycle de glissement des filaments les uns sur les autres sans changement de leur longueur. Ce processus attire les filaments vers le centre du sarcomère entraînant ainsi son raccourcissement (Figure 3) et la contraction de la fibre et par suite du muscle. C'est la théorie du glissement des myofilaments.



**Figure 3.** Glissement des myofilaments sans changement de leurs longueurs.

Quand le muscle se contracte, la longueur du sarcomère diminue, la longueur de la bande claire (I) diminue et la longueur de la bande sombre (A) ne change pas.

Alors les longueurs des filaments fins (représentés par des lignes pointées dans la Figure 3) ne change pas et la longueur des filaments épais (représentés par des lignes dans la Figure 3) ne change pas. Donc la contraction s'explique par un glissement des filaments fins entre les filaments épais [1-5].

## IV. Propriétés des muscles squelettiques des mammifères

Le muscle travaille en se contractant et en se relâchant. Chaque mouvement musculaire est une traction. Leurs propriétés essentielles sont l'excitabilité, la contractilité et l'élasticité. Ces propriétés leur permettent de générer force et mouvement. Le Tableau 1 présente les valeurs de certaines propriétés physiques du muscle squelettique des mammifères.

**Tableau 1.** Propriétés des muscles squelettiques des mammifères [6].

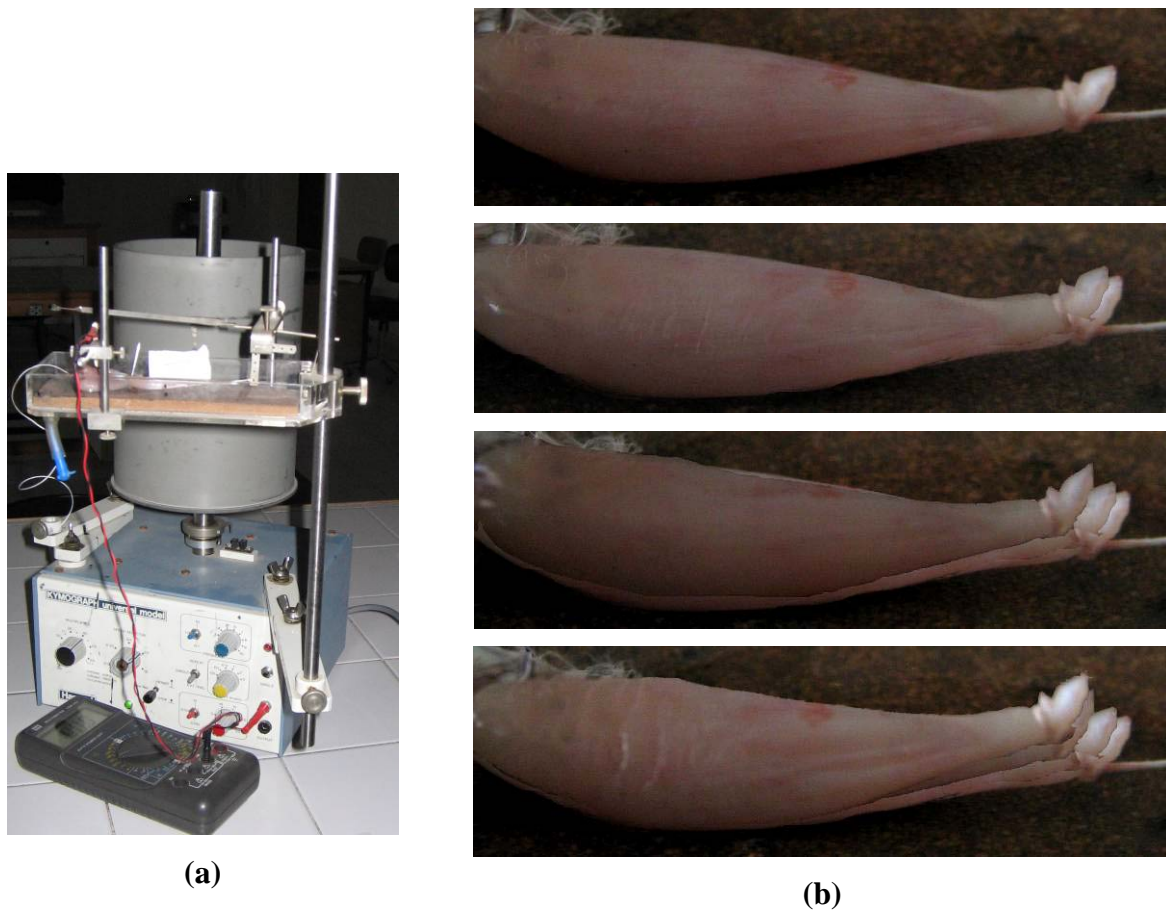
Propriétés	Valeur Typique	Valeur Maximale
Déformation (%)	20	> 40
Contrainte (MPa)	0.1	
Densité de travail (KJ/m <sup>3</sup> )	8	
Densité de masse (Kg/m <sup>3</sup> )	1037	
Taux de déformation (%/s)		500
Densité d'énergie (W/Kg)	50	200
Module d'Young (MPa)	10 - 60	

## V. Etude électrophysiologique

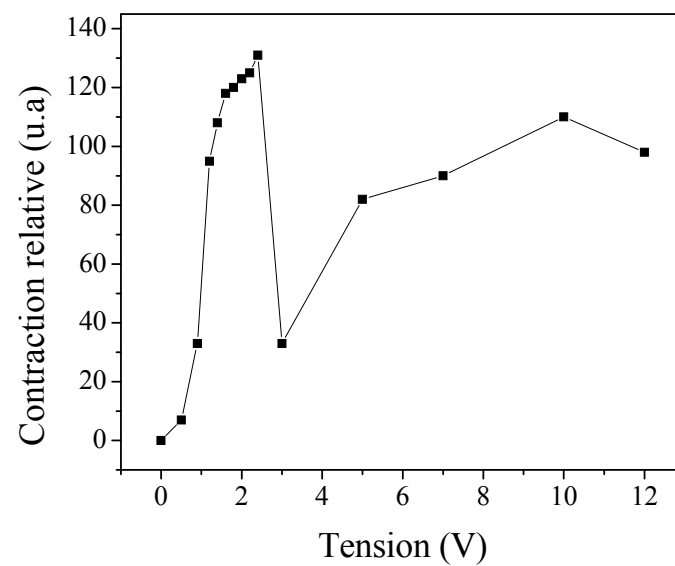
Dans le but de trouver une approche électro-physiologique entre le muscle et le polymère électroactif, nous avons enregistré des myogrammes reflétant le comportement mécanique des muscles squelettiques en fonction du potentiel d'excitation. Le muscle squelettique d'une grenouille est stimulé en donnant des excitations électriques avec différentes amplitudes de la tension. À chaque fois la réponse est enregistrée sous forme d'image à l'aide d'une caméra et la contraction musculaire est ensuite calculée en analysant l'image. Les résultats sont présentés sur la Figure 5.

Au fur et à mesure que l'intensité de la stimulation du muscle augmente, la quantité de  $\text{Ca}^{2+}$  libérée dans les fibres augmente et le cycle de glissement de filaments se renouvelle plusieurs fois de manière à accentuer le raccourcissement des sarcomères. Plus le nombre de fibres en état de contraction augmente, plus la force de contraction du muscle entier augmente.

Au-dessus d'un potentiel seuil (2.5V) (Figure 5), une saturation de contraction est atteinte. Une fois le potentiel seuil dépassé, entre 2.5V et 12V, la contraction reprend mais avec une amplitude inférieure et un temps de réponse plus long à ceux correspondants à des valeurs inférieures de la tension seuil ( $V < V_S$ ).



**Figure 4.** (a) Dispositif expérimental permettant l'enregistrement des myogrammes, (b) Réponse du muscle d'une grenouille suite à des stimulations de différentes intensités.



**Figure 5.** Contraction musculaire mesurée en pixel en fonction du potentiel d'excitation.

Ces résultats peuvent être interprétés en considérant que pour  $V < V_s$  le nombre des fibres actives augmente avec la tension appliquée en même temps que leurs longueurs diminuent, pour arriver au niveau de saturation. A ce stade la rupture de certains filaments apparaît. Au premier maximum toutes les fibres sont contractées. Comme la contrainte a détruit certaines d'entre elles, toutes les fibres restantes sont contractées au second maximum, d'où l'amplitude plus faible et le temps de réponse plus long. En augmentant de plus en plus la tension, le processus se répète jusqu'à arriver à un moment où le muscle, arraché de son milieu physiologique, se dégrade.

## VI. Conclusion

Nous avons présenté l'anatomie d'un muscle squelettique, le mécanisme de sa contraction basé sur la théorie de glissement des myofilaments ainsi que certains de ces propriétés physiques. Une étude expérimentale a permis la caractérisation électrophysiologique du muscle naturel dans le but d'en tirer des résultats qui permettront de trouver une approche entre muscles naturels et polymères électroactifs.

En résumé le muscle est une machine qui convertit l'énergie électrique en énergie chimique en entraînant un déplacement mécanique.

Du point de vue matériau; le muscle, comme les hydrogels, est constitué en partie majeur d'eau et il possède des propriétés physiques bien déterminées. Cette constitution lui permet de maintenir sa cohésion tout en assurant un transport ionique facile qui est à la base de son mode de fonctionnement.

Du point de vue structure et fonctionnement; la fibre est l'unité structurale et fonctionnelle du muscle (quelques cms de longueur et 10 à 100  $\mu\text{ms}$  de diamètre). C'est une cellule excitable: dans les conditions physiologiques, elle répond à une excitation nerveuse par une contraction.

L'approche électro-physiologique montre que dans les conditions naturelles et dans le domaine d'excitation [0-2.5v] le nombre de fibres en état de contraction s'accroît au fur et à mesure que la stimulation du muscle augmente entraînant l'augmentation de la force de contraction du muscle entier.

Sur la base de ces données, nous avons essayé dans l'étude ultérieure faite sur les polymères électroactifs de trouver le matériau ayant les propriétés les plus proches du muscle et d'intégrer ce matériau dans une structure dans le but de créer un système possédant des propriétés proches de celui du muscle naturel.

**Références:**

- [1] R. Lieber, *Skeletal muscle is a biological example of a linear electro-active actuator*, Proceedings of SPIE's 6th annual international symposium on smart structures and materials (1999).
- [2] B. MacIntosh, P. Gardiner, A. McComas, *Skeletal muscle: form and function*, Human kinetics publishers 2nd edition (2005).
- [3] W. Herzog, *Skeletal muscle mechanics: from mechanisms to function*, Wiley 1st edition (2000)
- [4] A. Despopoulos, S. Silbernagl, *Color atlas of physiology*, Thieme medical publishers 2nd edition (2004).
- [5] J. Koolman, K.H. Rohm, *Color atlas of biochemistry*, Thieme medical publishers 2nd edition (2004).
- [6] T. Mirfakhrai, J. Madden, R. Baughman, *Polymer artificial muscles*, Materials today, **10** (2007) 30-38.

## Chapitre 2

---

### *Revue Bibliographique*

Partie I: Les Polymères Electroactifs

Partie II: Gels et Hydrogels

Partie III: L'Electrofilage

## Chapitre 2 Partie I

---

### *Les Polymères Electroactifs (PEA)*

I. Introduction

II. Matériaux intelligents

III. Définition des polymères électroactifs

*III. a. Les polymères piézoélectriques*

*III. b. Les polymères diélectriques*

*III. c. Les papiers électroactifs*

*III. d. Les composites métal - polymères ioniques (IPMC)*

*III. e. Les polymères conducteurs*

*III. f. Les gels de polymère*

IV. Principales caractéristiques des deux familles de polymères électroactifs

V. Définition d'un biomatériau

VI. Définition de la biocompatibilité

VII. Choix du matériau

VIII. Conclusion

## I. Introduction

La première étape dans la construction d'un système est la recherche du matériau le plus convenable à être utiliser. Dans cette partie nous définissons les polymères électroactifs, leurs différents types, leurs modes d'actions ainsi que les avantages et les inconvénients de chaque type. De même nous définissons les biomatériaux et la notion de biocompatibilité. Sur la base de cette étude bibliographique, nous avons retenu les gels électroactifs comme matériaux les plus convenables à être étudiés en vue de leur utilisation dans la construction d'un système de muscle artificiel.

## II. Matériaux intelligents

Les premières civilisations se sont construites grâce à des matériaux naturels. Nous avons ensuite connu, mais plus récemment, l'émergence des matières plastiques, puis des composites. Progressivement, les chercheurs et les ingénieurs ont eu besoin d'utiliser des matériaux comportant eux même leurs propres fonctions, des matériaux multifonctionnels capables de s'adapter à leur environnement. C'est l'avènement des matériaux intelligents, nés au début des années 80, des travaux menés principalement aux Etats-Unis dans le domaine de l'aérospatiale et qui concernent aujourd'hui tous les secteurs d'activités [1]. Les matériaux intelligents s'imposent aujourd'hui dans les secteurs les plus divers allant du bâtiment aux équipements sportifs en passant par la biomédecine, la robotique et le secteur militaire.

Un matériau intelligent est sensible, adaptatif et évolutif. Il possède des fonctions qui lui permettent de se comporter comme un capteur, un actionneur ou parfois comme un processeur. Ce matériau est capable de modifier spontanément ses propriétés physiques, en réponse à des excitations naturelles ou provoquées, venant de l'extérieur ou de l'intérieur du matériau. Les excitations peuvent par exemple être des variations de température, des contraintes mécaniques, des compositions de solvants, de champs électriques ou magnétiques... Le matériau va donc adapter sa réponse, signaler une modification apparue dans l'environnement et dans certains cas, provoquer une réaction de correction [2].

## III. Définition des polymères électroactifs

Les polymères électroactifs: PEAs, qui constituent un groupe particulier des matériaux intelligents, sont des dispositifs électrochimiques capables de transformer l'énergie électrique en énergie chimique entraînant un déplacement mécanique. Ce sont des macromolécules qui changent d'état physique en fonction de l'impulsion électrique. Souvent considérés comme



des « muscles artificiels » ces composés organiques, légers et flexibles sont capables de répondre à une stimulation électrique par un changement mécanique en dimensions et en forme. Ils sont fortement influencés par la corrélation entre leurs propriétés mécaniques, électriques et chimiques, ce qui explique la complexité de leur comportement [2].

Ces polymères émergent en tant que nouveaux matériaux de mise en action. Ils possèdent des propriétés d'actionnement qui ne peuvent pas être assurées par les matériaux électroactifs usuels comme les céramiques électroactives (EAC), à cause des limites imposées par la rigidité de cette classe de matériaux. Ils possèdent par ailleurs de plus faibles tensions de mise en action et ont une plus faible densité (Tableau 1).

**Tableau 1.** Comparaison entre les PEAs et les céramiques électroactives [4].

Propriétés	Polymères Électroactifs (PEA)	Céramiques Électroactives (EAC)
Déformation	> 10%	0.1 - 0.3 %
Contrainte (MPa)	0.1 - 3	30 - 40
Temps de réponse	Microseconde - secondes	Microseconde - secondes
Densité	1 - 2.5 g/cc	6 - 8 g/cc
Tension de mise en action	10 - 100 V/micromètre	50 - 800 V
Resistance à la rupture	Élastique, résiliente	Fragile

Historiquement, les premiers matériaux électroactifs ont été découverts en 1880 par Pierre et Jacques Curie avec la piézoélectricité. En 1949 Katchalsky et Kuhn [5] ont découvert les polymères stimulés chimiquement dont l'étude a ensuite été développée par Tanaka [6]. Ce n'est que depuis le milieu des années 90 [2, 7] que l'on s'intéresse aux polymères stimulés électriquement. Bar-Cohen [2] a développé une classification de ces polymères, adoptée depuis par la communauté scientifique. Cette classification est reportée dans le Tableau 2, elle divise les PEAs en deux grandes catégories qui se distinguent selon leur mode d'actionnement: la famille des polymères électroactifs électroniques et la famille des polymères électroactifs ioniques.

**Tableau 2.** Classification des polymères électroactifs selon leur mode d'actionnement [2].

	Nom
PEA électronique	Polymère ferroélectrique (piézoélectrique, électrostriction)
	Electret
	Polymère diélectrique
	Elastomère électrostrictif greffé
	Papier électroactif
	Elastomère électroviscoélastique
	Elastomère à cristaux liquides (liquid cristal elastomer)
PEA ionique	Gel ionique
	Composite <i>métal - polymères ioniques</i> (IPMC)
	Polymère conducteur ionique (CPI)
	Nanotubes de carbone
	Fluide Électrorhéologique

La famille des PEAs électroniques, appelés « Electronics EAP » en anglais, mettent en jeu le déplacement des électrons. Généralement, une structure à base de polymère électronique est composée du matériau électroactif pris en « sandwich » entre deux électrodes entre lesquelles une tension est appliquée. Ces polymères ont des performances attractives au niveau de la conversion électromécanique. Le couplage peut être linéaire (piézoélectricité) ou non linéaire, tel une évolution au carré (électrostriction, force électrostatique type pression de Maxwell). Ainsi, la famille des polymères électroniques est composée de sous familles ou classes, chacune se référant à un phénomène particulier d'activation du à des propriétés électriques spécifiques.

La famille des PEAs ioniques, appelés « Ionic EAP » en anglais, est basée sur une diffusion d'ions. Les actionneurs appartenant à cette famille ont généralement la même structure qu'une pile, soit deux électrodes séparées par un électrolyte. De même que pour la famille des polymères électroniques, la famille des polymères ioniques est divisée en sous familles basées chacune sur un principe physique ou chimique particulier (Tableau 2). Dans ce qui suit nous développons les définitions de certains matériaux PEAs.

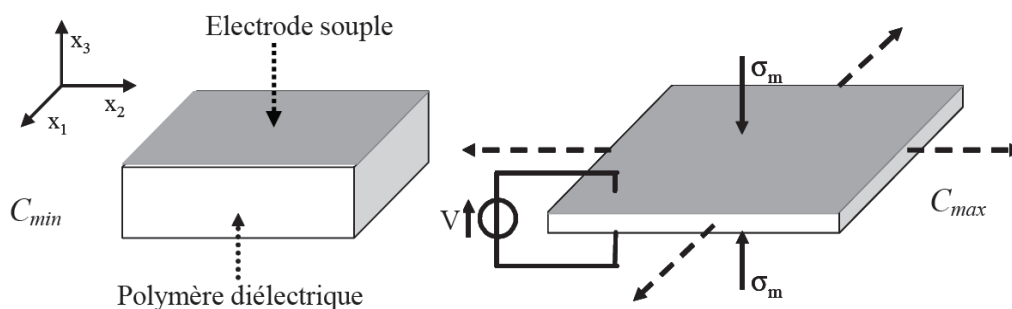
### III. a. Les polymères piézoélectriques

Ces matériaux ont été découverts en 1969. Les films polymères piézoélectriques de type fluorure de polyvinylidène (PVDF) sont apparus sur le marché au début des années quatre-vingts. C'est une chaîne organique qui possède des caractéristiques piézoélectriques. Ces polymères sont très flexibles et peuvent subir de grandes déformations. La piézoélectricité est une propriété particulière des matériaux ferroélectriques, elle se manifeste selon deux effets:

- l'effet direct qui est la polarisation électrique du matériau sous l'action d'une contrainte mécanique,
- l'effet inverse qui est l'apparition d'une déformation mécanique sous l'effet d'une polarisation électrique [2, 3].

### III. b. Les polymères diélectriques

Les polymères diélectriques (élastomère en silicone ou acrylique par exemple VHB 4910, commercialisé par la compagnie 3M) fonctionnent sur le principe d'une capacité variable. Ils sont constitués d'une feuille d'élastomère revêtue sur ses deux faces d'une couche d'un matériau conducteur hautement élastique fonctionnant comme électrode. Lorsqu'une tension est appliquée, une pression électrostatique  $\sigma_m$ , appelée pression de Maxwell, apparaît aux bornes des électrodes. Cette pression électrostatique induit une pression mécanique sur les électrodes supérieure et inférieure. Si bien que le polymère se contracte selon son épaisseur ( $x_3$ ) et s'étend selon son aire ( $x_1, x_2$ ) (Figure 1).



**Figure 1.** Principe de fonctionnement en mode actionneur d'un polymère diélectrique.

Une capacité variable impliquant un polymère diélectrique souple présente des changements de dimensions selon les trois directions (plan et épaisseur). Ces variations de dimensions induisent des variations de capacité ( $C_{max}$  et  $C_{min}$ ) qui peuvent être plus importantes que celles générées par une capacité variable « classique », mettant en œuvre des variations selon une seule direction (généralement l'épaisseur).

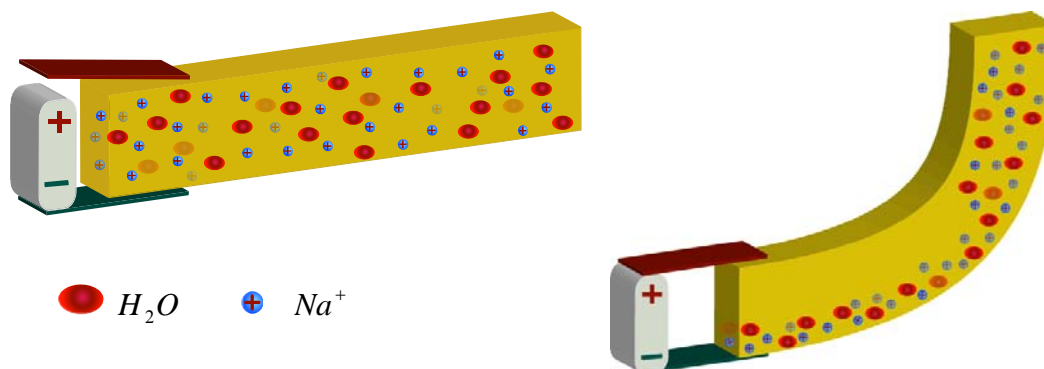
### III. c. Les papiers électroactifs

Un papier électroactif est un papier en cellulose, c'est une feuille composée d'une multitude de particules discrètes et de fibres naturelles qui forment une structure en réseau. Cette feuille est prise en sandwich entre deux électrodes fines (e.g. argent...) déposées par vaporisation, métallisation ou autre procédé courant.

Lors de l'application d'une tension électrique aux bornes de ce « sandwich », la feuille se déplace mécaniquement. Le principe d'actuation est une combinaison de l'effet piézoélectrique, d'une migration ionique et d'une permittivité diélectrique spatiale non-uniforme due à l'absorption de l'eau. Ces matériaux sont la famille la plus récente des polymères électroactifs et sont étudiés depuis l'an 2000 [9-11].

### III. d. Les composites métal - polymères ioniques (IPMC)

Un IPMC est composé d'une membrane échangeuse d'ions (anion ou cation) sur laquelle est déposé un métal pour former des électrodes. Généralement composé d'une membrane échangeuse d'ion type Nafion (anion fixe et cation mobile) sur laquelle est déposée une électrode graduelle en platine ou en or.



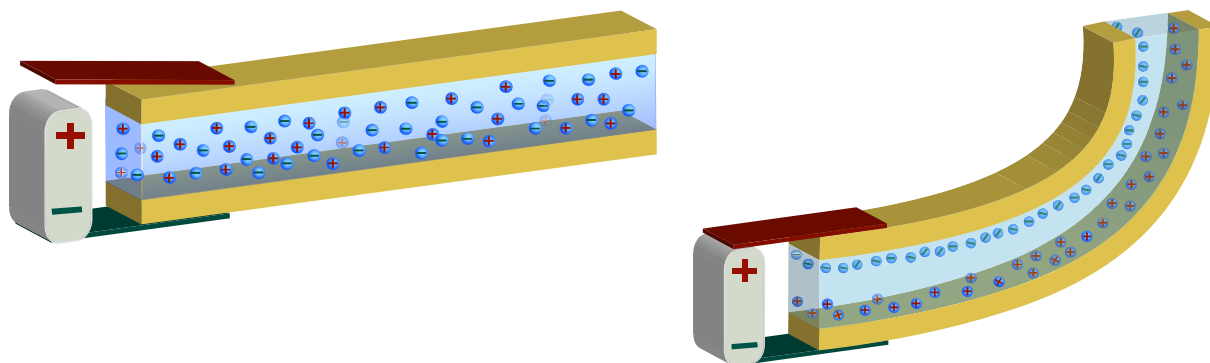
**Figure 2.** Représentation schématique d'un actuateur IPMC.

Le déplacement des IPMC est dû aux variations de volume liées à des forces électrostatiques générées par une migration ionique au sein de la membrane.

Un des inconvénients réside dans le fait que les IPMC nécessitent de l'eau pour un fonctionnement optimal. Un système fonctionnant dans l'air ambiant devrait être humidifié toutes les 3–5 minutes, à cause des pertes d'eau dans les électrodes et par évaporation. Enfin, le mouvement initial est très rapide, plus petit que 0.1s, mais pour atteindre des angles de déflection élevés, le temps nécessaire pour arriver à la position final est nettement plus long, il varie avec la tension. Pourtant, les IPMC font l'objet d'études nombreuses tant dans l'élaboration de nouveaux procédés de fabrication, que pour leurs applications [12-18].

### III. e. Les polymères conducteurs

Un actuateur en polymère conducteur est un système multicouche, comportant deux films de polymère conducteur (e.g. polypyrrole) plongés dans un électrolyte. Pour un travail dans l'air les deux films sont reliés par une couche adhésive de PVDF contenant l'électrolyte.



**Figure 3.** Représentation schématisée d'un actuateur à base de polymères conducteurs.

Le polymère conducteur présente un changement de volume quand le degré du dopage ou d'oxydation change. Doper un polymère conjugué consiste généralement à donner (réduire) ou à extraire (oxyder) des électrons de celui-ci. Ce mécanisme entraîne la modification de la structure de la molécule (la géométrie) et ainsi que des propriétés électroniques (la conductivité) et optiques (la couleur) des polymères.

Le changement de volume est utilisé pour la mise en action. Il peut être contrôlé électrochimiquement. Il est relié à l'expulsion des ions des films conducteurs. Quand les ions entrent dans le film polymère, il développe une expansion, quand ils sortent du film polymère, il se contracte [2, 4, 19, 20].

### III. f. Les gels de polymère

Ce sont des gels de nature polyélectrolyte, généralement des hydrogels, qui peuvent être facilement déformés par leur réponse à une excitation externe. Ils subissent des transitions réversibles avec le changement de température, du pH ou lors de leur exposition à un champ électrique. Ils produisent une force ou exécutent un travail par la conversion d'énergie chimique libre en énergie mécanique.

Pendant les années 40, Kuhn [5] a montré que les matériaux gels de polymères réticulés peuvent fonctionner comme des muscles artificiels quand ils sont gonflés par un solvant. Le changement de volume du matériau est contrôlé par le pH du solvant, impliquant une variation des répulsions électrostatiques dans le réseau polymère.

Comme le changement de volume du matériau est lié à la rétention de solvant à l'intérieur du réseau polymère, la fonction actuatrice du matériau est limitée par la diffusion, induisant des cycles de fonctionnement relativement lents. Une autre limitation est liée à la grande taille du matériau en lui-même, pouvant engendrer des hétérogénéités de gonflement et donc des craquelures.

Leur module élastique à l'état hydraté est bas, typiquement de l'ordre de 1000 Pa, par conséquent les forces qu'ils peuvent produire sont faibles. Jusqu'à présent il n'existe aucune théorie pouvant expliquer complètement leur comportement [2, 4, 6].

#### IV. Principales caractéristiques des deux familles de PEA

Que ce soient pour les polymères électroniques ou ioniques, des caractéristiques spécifiques peuvent être établies en termes d'avantages et d'inconvénients (Tableau 3).

D'après le Tableau 3, les trois caractéristiques les plus importantes des polymères électroniques sont: le champ électrique relativement élevé nécessaire pour leur mise en action, la rapidité de leur réponse et l'importante force utile.

Quand aux polymères ioniques, ils requièrent un champ électrique plus faible et produisent de larges déformations mais ils sont plus lents et délicats à utiliser car leur principe d'actionnement est basé sur une migration ionique.

**Tableau 3.** Principales caractéristiques des deux familles de PEA [4].

Famille de PEA	Avantages	Inconvénients
Polymères Electroniques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Force générée importante,</li> <li>- Temps de réponse court,</li> <li>- Fonctionne dans des conditions ambiantes,</li> <li>- Durée de vie importante.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Champ électrique d'actionnement élevé (de 20 à 150 MV/m),</li> <li>- Sens de la déformation unique pour les couplages quadratiques.</li> </ul>
Polymères Ioniques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Grand déplacement,</li> <li>- Champ électrique d'alimentation faible (10kV/m),</li> <li>- Sens de la déformation fonction de la polarité de la tension.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Temps de réponse lent,</li> <li>- Faible force générée,</li> <li>- Condition d'utilisation particulière (milieux humides...),</li> <li>- Couplage électromécanique faible.</li> </ul>

En fonction de leurs propriétés, les domaines d'application de chacune de ces familles sont distincts. Les polymères électroniques sont utilisés pour des applications à haute densité de

force, alors que les polymères ioniques sont plus adaptés à des applications où la tension doit rester limitée.

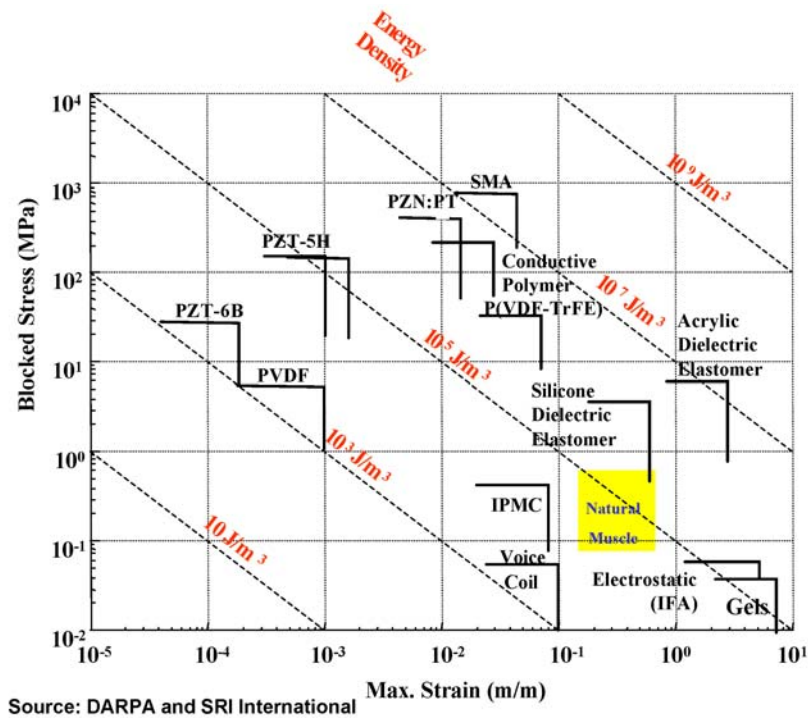
Plusieurs études comparatives sont faites sur les différents types de PEAs. Par exemple la DARPA (Defense Advanced Research Projects Agency) [21] propose une classification qui compare les polymères électroactifs avec les muscles naturels (natural muscle), les actionneurs magnétiques (voice-coil), les céramiques piézoélectriques (PZT) et les alliages à mémoires de forme (SMA Shape Memory Alloys). L'étude est résumée en deux graphes (Figures 4 (a) et (b)).

Le premier graphe (Figure 4 (a)) reflète les contraintes en fonction de la déformation pour les différentes familles et inclut aussi la densité d'énergie (la densité d'énergie élastique  $E_{\text{élastique}}$  mise en jeu au sein de chacune de ces familles est décrite par la formule suivante:  $E_{\text{élastique}} = 1/2 ES^2$  ou  $E$  est le module d'Young et  $S$  est la déformation subie par le matériau). Il nous renseigne sur les domaines d'actuation des différents polymères. Par exemple un polymère diélectrique est pressenti pour une application large déformation, une céramique piézoélectrique pour une application forte contrainte/faible déplacement.

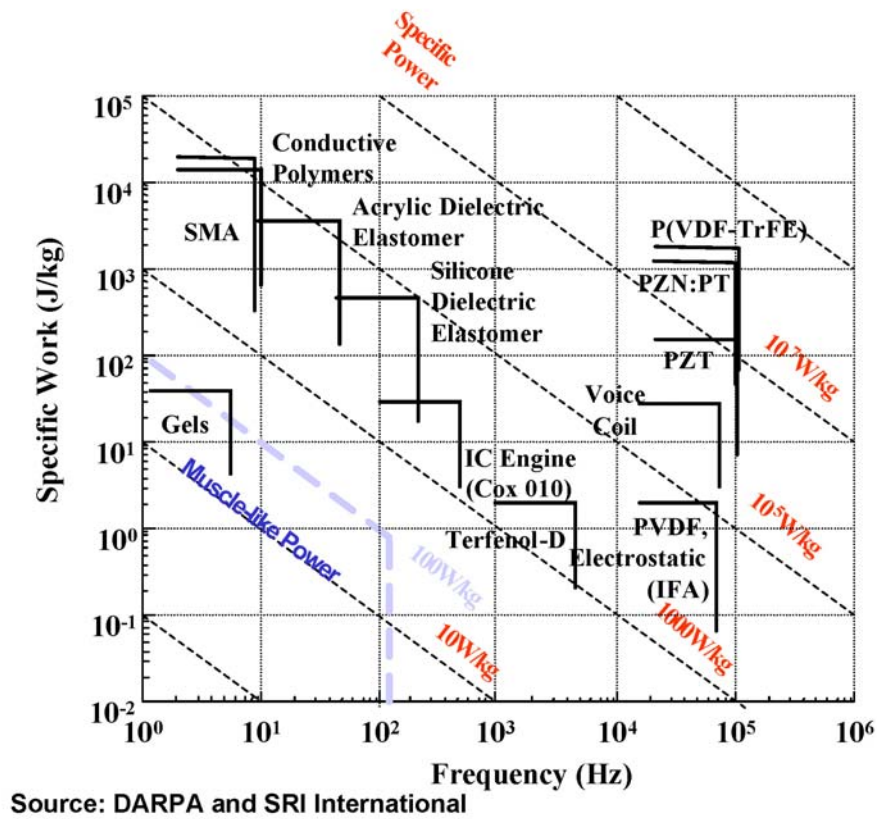
Il peut aussi être utile de classer les polymères électroactifs en fonction de leur densité d'énergie élastique, en mode actionneur. A titre d'exemple, il apparaît que les élastomères diélectriques ont une plus haute densité d'énergie que les autres polymères électroactifs.

Le second graphe (Figure 4 (b)) trace le travail spécifique par unité de masse en fonction de la fréquence de fonctionnement. Ce graphe nous renseigne sur les fréquences de fonctionnement des différents matériaux. Nous remarquons ainsi que les matériaux piézoélectriques peuvent fonctionner jusqu'à des fréquences de l'ordre de 100 kHz alors que les polymères électroactifs fonctionnent à des fréquences beaucoup plus faibles.

Plusieurs études groupent aussi les principales caractéristiques des différents matériaux PEAs et les comparent au muscle humain (Tableau 4).



(a)



(b)

**Figure 4.** (a) Contrainte-déformation pour différents matériaux électroactifs, (b) Travail spécifique-fréquence pour différents matériaux électroactifs.



**Tableau 4.** Caractéristiques de quelques exemples spécifiques des PEAs en comparaison au muscle naturel [2].

Type d'Actuateur	Déformation maximale (%)	Pression maximale (Mpa)	Densité d'énergie spécifique (J/g)	Rendement Maximal(%)	Densité spécifique	Vitesse relative (cycle complet)
Elastomère diélectrique(Acrylique)	215	7.2	3.4	60-80	1	Moyenne
Silicone (CF19-2186)	63	3.0	0.75	90	1	Rapide
Polymère Électrostriction (PVDF-TrFE)	4	15	0.3	-	1.8	Rapide
Electromagnétique (actionneurs magnétiques)	50	0.10	0.025	> 90	8	Rapide
Polymère Piézoélectrique (PVDF)	0.1	4.8	0.0024	13	1.8	Rapide
Polymère Conducteur Ionique (Polyaniline)	10	450	23	<1%	~1	Lente
Polymère Conducteur Ionique (Polypyrrolle)	2	40	150 W/kg	0.6 - 3	-	Lente
Gel Ionique (polyelectrolyte)	> 40	0.3	0.06	30	~1	Lente
Magnétostrictive (Terfenol, Etrema Products)	0.2	70	0.025	60	9	Rapide
Muscle Squelettique Naturel (Humain)	> 40	0.35	0.07	> 35	1	Moyenne

## V. Définition d'un biomatériau

La Société Européenne des Biomatériaux (European Society for Biomaterials) a défini en 1986, un biomatériau comme « *un matériau conçu pour interagir avec les systèmes biologiques* ». Cette définition a été complétée en 1991 par la même société, lors de la conférence de Chester (UK), pour devenir: « *un matériau conçu pour interagir avec les systèmes biologiques, qu'il participe à la constitution d'un dispositif à visée diagnostique ou à celle d'un substitut de tissu ou d'organe ou encore à celle d'un dispositif de suppléance (ou d'assistance) fonctionnelle* » [39].

Le domaine des biomatériaux est donc très vaste et regroupe plusieurs milliers de produits, d'origine naturelle ou dérivant directement du domaine des matériaux de synthèse, qui dans tous les cas ne doivent pas présenter d'effets délétères pour l'organisme [40]. Les polymères figurent parmi les quatre grands groupes de biomatériaux (avec les métaux, alliages métalliques, les céramiques et les matériaux d'origine naturelle).

## VI. Définition de la biocompatibilité

La biocompatibilité a été définie sous l'égide de la Société Européenne des Biomatériaux (1986), comme étant la «*capacité d'un matériau à induire une réponse appropriée de l'hôte dans une application spécifique*». La biocompatibilité intègre l'ensemble des phénomènes mis en jeu dans un environnement biologique: dont l'absence de toxicité du matériau pour l'organisme et l'absence de dégradation du matériau par l'organisme. Ainsi la biocompatibilité implique d'une part que le matériau ne soit pas à l'origine de phénomènes locaux ou systémiques néfastes pour la santé du receveur (toxicité, carcinogénicité, etc ...) et d'autre part que les tissus du receveur et les fluides physiologiques ne soient pas susceptibles d'altérer le matériau au détriment de ses qualités intrinsèques ou au risque de générer des produits de dégradation toxiques [41, 42,43].

## VII. Choix du matériau

La sélection du matériau le plus approprié pour la fabrication d'un muscle artificiel qui puisse être greffé à l'intérieur du corps doit prendre en considération plusieurs critères.

Plusieurs matériaux parmi les matériaux PEAs cités dans ce chapitre présentent des propriétés intéressantes qui parfois sont supérieures à celles du muscle naturel. Notre but étant la construction d'un système qui puisse être greffé, notre choix est cependant limité par la biocompatibilité du matériau.

L'analyse bibliographique a montré que parmi les matériaux électroactifs les gels de polymère possèdent les propriétés les plus proches des propriétés des muscles naturels en raison de leur grande composition en eau assurant une bonne biocompatibilité.

Ils présentent le même principe de fonctionnement que le muscle naturel puisqu'ils utilisent le déplacement ionique. Ils ont de basses tensions de mise en action, leur densité d'énergie élastique, leur fréquence de fonctionnement et la force générée sont proches de ceux du muscle naturel, comme ils peuvent subir de grandes déformations.

Le problème pour la sélection des gels était leur vitesse de réponse qui est faible. La vitesse exigée peut être atteinte en améliorant la structure dans laquelle ces gels seront employés. La faible force générée par les gels peut être aussi améliorée par une structure composée appropriée. *Le muscle est un système, pas un matériau.*

La raison de la lenteur des progrès dans le domaine des muscles à base de gels, est la difficulté d'obtenir des structures complexes en matériaux mous. Ce problème sera abordé dans les études ultérieures.

## VIII. Conclusion

Nous avons défini la notion des polymères électroactifs, leurs types et leurs principes d'action, dans le but de montrer les caractéristiques de chaque type et introduire certaines nouvelles notions. Les gels de polymère, ayant les propriétés les plus proches du muscle naturel, ont été retenus comme étant les plus appropriées pour la fabrication d'un système de muscle artificiel.

## Références:

- [1] J. Rosnay, *L'Homme symbiotique, regards sur le 3ème millénaire*, Editions du seuil (1995).
- [2] Y. Bar-Cohen, *Electroactive polymer (EAP) actuators as artificial muscles-reality potential and challenges*, SPIE Press (2001).
- [3] C. Jean-Mistral, *Récupération d'énergie mécanique par polymères électroactifs pour microsystemes autonomes communicants*, Université Joseph Fourier Grenoble I (2008).
- [4] R.H.C. Bonser, W.S. Harwin, W. Hayes, G. Jeronimidis, G.R. Mitchell, C. Santulli, *EAP-based artificial muscles as an alternative to space mechanisms*, report ESA/ESTEC Contract No 18151/04/NL/MV, University of Reading, Whiteknights, Reading RG6 2AY (2004).
- [5] W. Kuhn, B. Hargilay, A. Katchalsky, H. Eisenberg, *Reversible dilation and contraction by changing the state of ionization of high polymer acid network*, Nature **165** (1950) 514-516.
- [6] Y. Osada, J.P. Gong, and Y. Tanaka, *Polymer gels*, Journal of macromolecular science Part C-Polymer reviews **44** (2004) 87-112.
- [7] Q. M. Zhang, V. Bharti, X. Zhao, *Giant electrostriction and relaxor ferroelectric behavior in electron-irradiated poly(vinylidene fluoridetrifluoroethylene) copolymer*, Science **280** (1998) 2101 - 2104.
- [8] R. Pelrine, R. Kornbluh, J. Eckerle, P. Jeuck, S. OH, Q. Pei, S. Stanford, *Dielectric elastomer: generator mode fundamentals and applications*, SRI International, USA Conference on electroactive polymer actuators and devices, SPIE **4329** (2001).
- [9] J. Kim, S. Choe, *Electro-active papers: its possibility as actuators*, Inha University, South Korea Conference on electroactive polymer actuators and devices, SPIE **3987** (2000).
- [10] J. Kim, Y.B. Seo, *Electro-active paper actuators*, Smart materials and structures **11** (2002) 355 - 360.
- [11] J. Kim, W. Jung, W. Craft, J. Shelton, K. D. Song, S. H. Choi, *Mechanical and electrical properties of electroactive papers and its potential application*, South Korea Conference on electroactive polymer actuators and devices, **5759** (2005).
- [12] K.J Kim, M. Shahinpoor, *Ionic polymer-metal composites: II manufacturing techniques*, Smart materials and structures **12** (2003) 65 - 79.
- [13] M. Shahinpoor, K.J. Kim, *Ionic polymer-metal composite: I Fundamentals*, Smart materials and structures **10** (2001) 819-833.
- [14] M. Shahinpoor, *Ionic polymer-conductor composites as biometric sensors, robotic actuators and artificial muscles*, Electrochimica acta **48** (2003) 2343 - 2353.
- [15] M. Shahinpoor, K.J. Kim, *Ionic polymer-metal composites: III Modeling and simulation as biometric sensors, actuators, transducers, and artificial muscles*, Smart materials and structures **13** (2004) 1362 - 1388.
- [16] M. Shahinpoor, *Smart thin sheet batteries made with ionic polymer metal composites (IPMC's)*, Proceedings of ASME-IMECE2 (2004).
- [17] M. Shahinpoor, K.J. Kim, *Ionic polymer-metal composites: IV Industrial and medical applications*, Smart materials and structures **14** (2005) 197-214.
- [18] M. Konyo, Y. Konishi, S. Tadokoro, T. Kishima, *Development of velocity sensor using ionic polymer-metal composites*, Conference on electroactive polymer actuators and devices, SPIE **5385** (2004).
- [19] J. Sansinena, V. Olazabal, T. Otero, C. Polo da Fonseca, M. De Paoli, *A solid state artificial muscle based on polypyrrole and a solid polymeric electrolyte working in air*, Chemical communication **22** (1997) 2217 - 2218.
- [20] G. Alici, P. Metz, G.M. Spinks, *A methodology towards geometry optimization of high performance polypyrrole (PPy) actuators*, Smart materials and structures **15** (2006) 243 - 252.
- [21] S. Wax, R. Sands, *Electroactive polymer actuators and devices*, DARPA Conference on electroactive polymer actuators and devices, California, SPIE **3669** (1999).

## Chapitre 2 Partie II

---

### *Gels et Hydrogels*

I. Introduction

II. Définition des gels

*II. a. Gels physiques*

*II. b. Gels chimiques*

III. Hydrogel

IV. Polyacrylamide

*IV. a. Pourquoi le polyacrylamide*

*IV. b. Les secteurs d'exploitation du polyacrylamide*

V. Polymérisation radicalaire libre

*V. a. L'amorçage*

*V. b. La propagation*

*V. c. La terminaison*

*V. d. Vitesse de polymérisation*

*V. e. Longueur de chaîne cinétique*

*V. f. Inhibition de la polymérisation*

VI. Mécanisme de gélification

VII. Formation du gel ionique: Hydrolyse du gel de polyacrylamide

VIII. Hydratation des gels de polyacrylamide hydrolysés

IX. Thermodynamique du gonflement

*IX. a. Gonflement à l'équilibre des gels neutres*

*IX. b. Gonflement à l'équilibre des gels ioniques*

X. Conclusion

## I. Introduction

Après la sélection des gels ioniques parmi les polymères électroactifs cette partie présente une revue sur les gels en générale et sur les hydrogels en particulier. Après la définition des gels polymères et plus particulièrement des hydrogels nous développons une étude faite sur le polyacrylamide. Nous explicitons les raisons pour lesquelles il a été choisi parmi les gels comme matériau de remplacement de tissus naturels et les secteurs industriels dans lesquels il est utilisé. Nous introduirons ensuite les bases nécessaires sur la polymérisation radicalaire, le degré d'ionisation, le mécanisme de gonflement et les propriétés physico-chimiques de l'hydrogel de polyacrylamide hydrolysé.

## II. Définition des gels

Le terme de gel échappe à toute définition précise. Le gel est un état de la matière. Il s'agit généralement d'une solution ou une suspension colloïdale qui subit une transformation physique ou chimique conduisant à un état solide tout en conservant une grande partie du solvant à l'intérieur de sa structure [1].

Un gel macromoléculaire est une matrice polymère gonflée par une grande quantité de solvant. Les chaînes polymères sont connectées entre elles, formant réseau qui sert à retenir le liquide et qui donne au gel sa rigidité [2].

Les gels sont doux et humides, ils ressemblent à des matériaux solides mais ils sont capables de subir de grandes déformations, ce qui est en contraste avec la plupart des matériaux industriels, tels que les métaux, les céramiques et les matières plastiques qui sont secs et durs.

L'organisme vivant est en grande partie constitué de gels sauf les os, les dents et les ongles. Les couches extérieures de la peau et les tissus des mammifères sont des gels dans lesquels la teneur en eau va jusqu'à 90% (plasma - sang) ce qui permet à l'organisme de transporter les ions et les molécules tout en gardant sa rigidité [2-3].

Il existe plusieurs classifications des gels: selon leur origine tels que les gels naturels ou synthétiques; selon la matière contenue dans la matrice polymère tels que les hydrogels, les aérogels ou les organogels; selon le type de liaison de la matrice polymère tels que les gels chimiques ou physiques. Les classifications des différents gels sont présentées dans le Tableau 1.

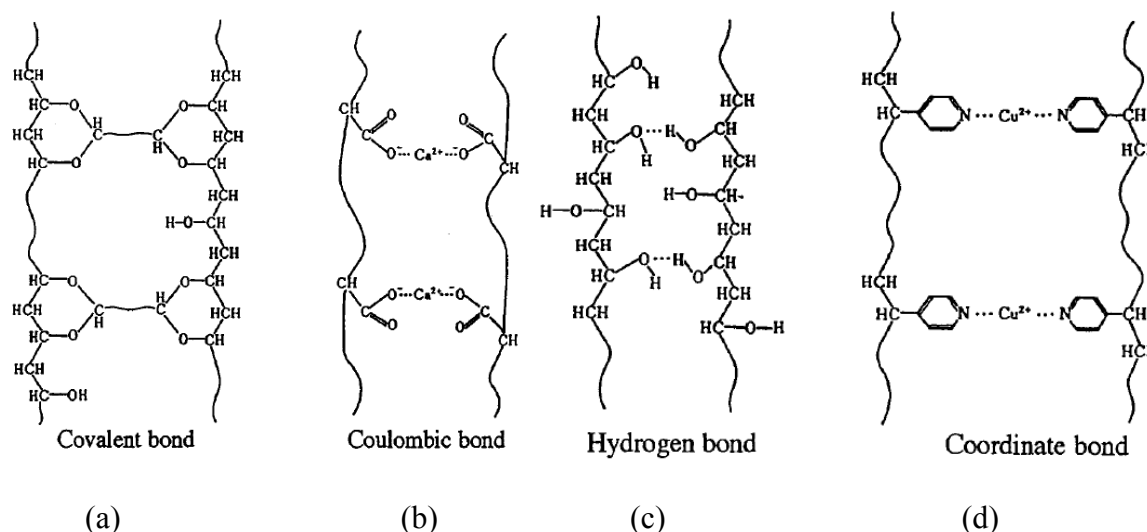
La connexion entre chaînes polymères peut être de deux sortes, permanente (liaisons covalentes) ou réversible (liaisons hydrogènes, interactions de type Van der Waals,

enchevêtrements ...) ce qui permet de différencier les deux grands types de gels: les gels chimiques et les gels physiques [4]. Le processus de la gélification physique est généralement réversible.

**Tableau 1.** Classification des gels [2].

<b>Milieu de gonflement</b>	<b>Liquide</b>	Hydrogel (Eau) Organogel (Solvant organique) Liogel (Solvant huileux) Alcogel (Alcool)
	<b>Gaz</b>	Xerogel Aérogel (Air)
	<b>Solide</b>	Polymère – gel polymère
<b>Polymères de constitution</b>	<b>Gel naturel</b>	Gel de Protéine, Gel de polysaccharide
	<b>Gel Synthétique</b>	Gel de polymère, Organique, Gel inorganique.
	<b>Gel Hybride</b>	Polysaccharide et Polymère synthétique Polymère de Protéine et gel synthétique
<b>Réticulation</b>	<b>Liaisons Covalente</b>	
	<b>Interaction Moléculaire</b>	Interaction coulombienne Liaison Hydrogène Liaison Coordinante

Quelques exemples des types de réticulations physique et chimique sont présentés dans la Figure 1 [5].



**Figure 1.** Représentation schématique montrant quelques types de réticulations (a) chimique (b) (c) (d) physique.

La structure finale des gels et leurs propriétés dépendent étroitement des méthodes de préparation.

## II. a. Gels physiques

La réticulation n'est pas nécessairement produite par une réaction chimique. Tout processus physique qui favorise une association entre certains points des différentes chaînes d'un polymère peut conduire à un gel [1-2].

Dans le cas des gels physiques les connexions, appelées nœuds de réticulation, ne sont pas permanentes. Ce caractère transitoire vient du fait que leur énergie est finie et du même ordre de grandeur que l'agitation thermique. Le nombre et la « force » des nœuds de réticulation dépendent donc directement des états thermodynamiques et mécaniques du gel, et induit par ailleurs une réversibilité de la gélification, les associations se cassant et se reformant continuellement [5-6].

Les nœuds de réticulation peuvent être de différentes natures:

- Interactions de type « association »: Interactions coulombiennes, dipôle/dipôle, liaisons H.
- Interactions de type « transition de phase »: Interactions de type colloïdales, zones cristallines ou vitreuses, enchevêtrements.

L'organisation microscopique du matériau est donc souvent très complexe, et le caractère transitoire de la réticulation influence considérablement l'ensemble de ses propriétés en créant une nouvelle échelle de temps, reliée au « temps de vie » des associations. Par rapport au temps caractéristique du réseau, le système se comportera donc comme un solide aux temps courts, et, inversement, comme un liquide aux temps longs [6].

La nature fournit un grand nombre d'exemples de gels physiques, le plus connu étant celui d'une solution aqueuse de gélatine, les gels des molécules biologiques, tels que les protéines et certains polysaccharides. Une autre classe importante de gels comprend des polyamides, polyester, les polyuréthanes, et d'autres polymères polycondensés [7].

### ***II. b. Gels chimiques***

Les gels chimiques sont constitués de chaînes polymères liées entre elles par des liaisons covalentes. Les nœuds de réticulation du réseau ont un caractère permanent et ne dépendent pas de facteurs extérieurs (température, pH, concentration, déformation mécanique...).

Il existe deux méthodes principales de préparation des gels. L'une consiste en une polymérisation multifonctionnelle, cette méthode de synthèse des gels chimiques est basée sur la condensation des unités multifonctionnelles. L'exemple typique est la réaction de condensation entre un trialcool et le diisocyanate où la réaction conduit à des chaînes réticulées, chaque trialcool devient un point de réticulation quand ces trois groupes fonctionnels réagissent [2]. L'autre en une polymérisation suivie d'une réticulation des chaînes polymères après leur formation, cette approche de la synthèse des gels chimiques est la polymérisation additive. Par exemple si un radical libre réagit avec un monomère vinyle il agit sur sa double liaison pour générer une chaîne linéaire. S'il existe dans la solution un dérivé di-vinyle,  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{R} - \text{CH} = \text{CH}_2$ , les deux doubles liaisons participeront à la construction de deux chaînes distinctes et - R - deviendra un pont de réticulation dans la structure [2-5].

Du fait de l'existence de ces liaisons covalentes entre chaînes, les matériaux formés sont insolubles quel que soit le solvant, mais, selon leur compatibilité avec ce solvant, ils peuvent l'absorber en plus ou moins grande quantité [8-9] et leur taux d'hydratation ou de gonflement dépendra fortement de la densité de leur réticulation [6].



### III. Hydrogel

Un hydrogel est un réseau polymère hydrophile, ou un gel ionique, possédant la capacité d'absorber et retenir une grande quantité d'eau. Typiquement, un hydrogel est composé de 10% de matrice polymère pour 90% d'eau et est donc un solide élastique mou contenant de l'eau dans son espace interstitiel [1-3].

Les hydrogels constituent une catégorie de matériaux macromoléculaires à part entière qui se distinguent par des propriétés «réservoirs» originales en interaction avec leur environnement: le taux de gonflement d'un hydrogel (volume gonflé sur volume sec) peut en effet varier de 2 (lentilles de contact) à plus de 1000 (superabsorbants).

Etudiés extensivement depuis les années 60, les hydrogels ont connu un développement croissant dans de nombreux domaines technologiques avec des applications importantes telles que les tamis moléculaires pour les techniques séparatives (électrophorèse, chromatographie d'exclusion stérique) [10], les superabsorbants (couches, isolant pour câbles électriques et constructions...), les lentilles de contact ou implants (tissus artificiels), les dépolluants (adsorption spécifique de métaux lourds ou de molécules organiques) [11-12].

Actuellement, une attention toute particulière est portée à des systèmes plus adaptatifs appelés « hydrogels intelligents », où leurs propriétés varient de façon drastique avec un paramètre extérieur, en raison de leurs applications potentielles dans des domaines tels que les absorbants spécifiques, les systèmes à libération contrôlée de médicaments, les valves chimiques [13-14]...

Les hydrogels intelligents connus en anglais sous le nom de « Stimuli-responsive polymers », peuvent subir des changements de volume significatifs en réponse à de petites modifications des paramètres de leur environnement. Le changement de volume, basé sur l'absorption ou la libération de la solution aqueuse retenue dans leur structure sous l'effet d'une force extérieure, peut être très grand [15].

Pour ces raisons, en 1950 les chercheurs W. Kuhn, A. Katchalsky et J.W. Breitenbach [16-18] en étudiant l'acide polyacrylique réticulé ont écrit à propos du mouvement naturel des hydrogels qu'il ressemble à celui du muscle biologique « muscle-like working » et ont prédit l'excellent potentiel de ces matériaux.

Au début des années 80 les travaux de T. Tanaka ont inspiré le développement de multiples hydrogels intelligents, comme le Polyacrylamide et le N-isopropylacrylamide,

sensibles à la température [19], au champ électrique [20], à la lumière [21], au pH et à la composition ionique des solvants [21-25].

C'est vers les années 2000 que le développement des applications techniques de ces matériaux a commencé. Pour fabriquer des structures d'hydrogel fonctionnelles à l'échelle micrométrique des techniques de photo-"patterning" [26-29] et des principes fondés sur les microgels [30] ont été développés.

Dans le domaine de l'hydraulique, des fonctionnalités à multi-usage sont apparues comme les microvalves [30], les vannes automatiques [19, 30], les pompes [31-32], les systèmes à contrôle réglable des concentrations [33-34]. Certains de ces dispositifs sont déjà commercialisés, e.g. «Hydrogel Valv» de la compagnie GeSiM, en Allemagne [35].

Des efforts remarquables ont été effectués dans la réalisation des capteurs chimiques, qui utilisent les multiples sensibilités des hydrogels induisant des énormes changements de leurs propriétés [36]. Ces capteurs peuvent avoir de hautes performances du point de vue sélectivité et sensibilité. Un grand nombre de ces évolutions concernent des capteurs de pH.

Le plus grand essor des hydrogels a lieu dans le domaine des applications biologiques où ces matériaux sont largement utilisés, du fait de leur structure contenant une grande quantité d'eau qui les rend biocompatibles avec le corps humain. Les hydrogels sont utilisés comme matériaux biomimétiques destinés à la fabrication des cornées et des cartilages [37], dans les systèmes à libération contrôlée de médicaments [14, 38], dans l'ingénierie de matériaux leurres de tissus vasculaires [38], dans les implants en chirurgie plastique, pour le soin des plaies...

## **IV. Le Polyacrylamide**

### ***IV. a. Pourquoi le polyacrylamide***

Parmi les hydrogels intelligents nous avons choisi le Polyacrylamide (PAAM). Il y a plusieurs raisons à ce choix. C'est un hydrogel intelligent, synthétique, chimiquement réticulé. Il présente des caractéristiques importantes:

- les chaînes résultantes du gel après la polymérisation sont plus grandes que l'espace intercellulaire ce qui empêche leur mobilité dans l'organisme; à l'état gonflé le gel reste stable dans une solution physiologique d'un pH donné; la composition du gel à 90% d'eau « hydrogel » le rend proche de la composition du milieu interne du corps, etc... [44-48]

Par conséquent, le PAAM est un biomatériau biocompatible non biodégradable, son utilisation à l'intérieur du corps humain est déjà testée [44-46] où il est utilisé actuellement en chirurgie esthétique comme remplaçant du silicone.

- il est électroactif avec de basse tension de mise en action,
- son mode d'action basé sur le déplacement ionique est similaire au mode d'action du tissu naturel,
- il opère dans des milieux aqueux (solution physiologique) et dans l'air, [1]
- ses propriétés mécaniques et sa mise en forme sont variables ce qui permet la construction de différentes architectures,
- il a un prix compétitif. Il se trouve parmi les polymères électroactifs les moins coûteux. Il est synthétisé par polymérisation radicalaire qui est une méthode de fabrication très fréquente, facile à exploiter (ne demande pas d'équipements techniques), présente un rendement considérable et se prête bien à la production en masse.

#### ***IV. b. Les secteurs d'exploitation du polyacrylamide***

Les gels de polyacrylamide ont des applications dans différents secteurs industriels:

- Dans la chirurgie esthétique: Le polyacrylamide est utilisé dans la lipodistrophie comme un matériau de comblement. Il existe aujourd'hui sur le marché plusieurs produits: Amazingel (Fabriqué par FuHua high Molecular Matter Company, commercialement disponible depuis 1998), Aquamid (Fabriqué par Danish pharmaceutical company Ferrosan A/S, commercialement disponible depuis 2001), Argiform (Fabriqué par Bioform en Russie), Formacryl, Bio-Alcamid, Bioformacryl, Evolution, Outline...
- Dans le domaine de la cosmétique, de l'hygiène et de la dermopharmacie: Le polyacrylamide est utilisé d'une façon marginale dans les produits qui concernent spécifiquement des compositions cosmétiques aqueuses, fluides ou gélifiées destinées à être appliquées sur la peau, les muqueuses ou les téguments. Ces produits utilisent le PAAM comme un agent filmogène, liant, gélifiant et épaississant pour produits, à application destinée à former un film continu sur la peau, les cheveux ou les ongles et pour leur conférer une cohésion accrue et comme agent antistatique pour réduire l'électricité statique en neutralisant la charge électrique présente sur une surface donnée.

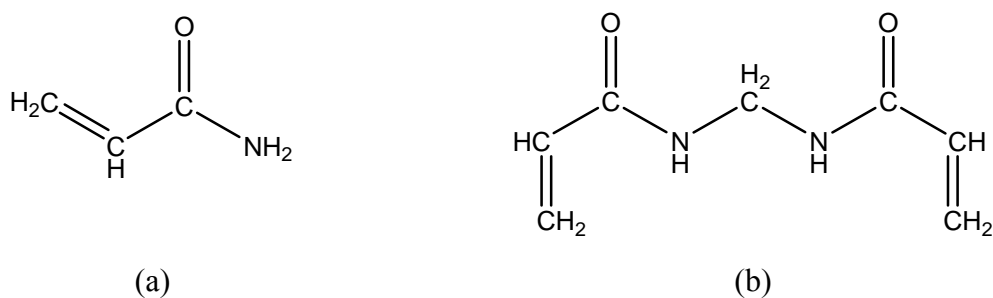
En 1984, 43 formulations cosmétiques contenant le polyacrylamide ont été volontairement enregistrées au Bureau de contrôle pharmaceutique et alimentaire européen et leur nombre a

augmenté depuis. Le polyacrylamide se trouve dans les shampoings, les bains moussants, les écrans solaires, les lotions hydratantes, les crèmes à raser, les savons...

- Dans l'industrie du papier et des colorants: Le PAAM aide à la rétention et à l'égouttage, il est utilisé aussi comme agent floculant et agent fixateur.
- Le polyacrylamide est utilisé aussi dans la fabrication des lentilles, la récupération du pétrole, le traitement des eaux usées, comme produit d'amendement des sols... [44-48].

## V. Polymérisation radicalaire libre

Les gels de Polyacrylamide sont formés par polymérisation radicalaire libre, en solution aqueuse, à partir du monomère acrylamide (AAM) et d'un comonomère, agent de réticulation, le N, N'-méthylènebisacrylamide (BIS).



**Figure 2.** (a) Acrylamide. (b) N,N'-méthylènebisacrylamide

Le BIS est un réactif bifonctionnel, équivalent à deux monomères d'acrylamide liés par un groupement méthylène (Figure 2 (b)). Il est utilisé comme agent pontant liant les chaînes de polyacrylamide par des liaisons covalentes pour former la structure de gel tridimensionnelle [46-47].

Des études ont rapporté l'utilisation d'autres types d'agent de réticulation comme le N,N',N'', triallyl citric triamide [48], le triméthylol propane triméthacrylate [49] et le pentaérythriol-triacrylate [50] mais elles les ont trouvés inaptes pour la préparation des hydrogels. Les double liaisons réactives de type alcène tendent à suivre un transfert de chaîne dégradatif durant la polymérisation et les double liaisons réactives de type acrylate sont généralement hydrophobes. Patrass et al [51] ont utilisé l'hexahydro-1,3,5-triacryloyl-s-triazine comme agent de réticulation et ils l'ont comparé au BIS. Ils ont trouvé qu'avec le même taux de réticulation, le gel contenant le BIS possède des pores de plus faible taille ayant une distribution plus régulière.

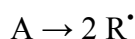
La réaction de formation du gel est une polymérisation par addition vinylique « vinyl addition polymerization » initiée par un système de génération de radicaux libres le Persulfate d'Ammonium APS (i) et le Tétraméthyléthylènediamine TEMED (ii) (Figure 3). L'APS est l'amorceur qui peut être activé par voie chimique ou aussi thermiquement où il se décompose autour de 120°C [47, 52].

Cette polymérisation comporte plusieurs étapes: l'amorçage, la propagation et la terminaison.

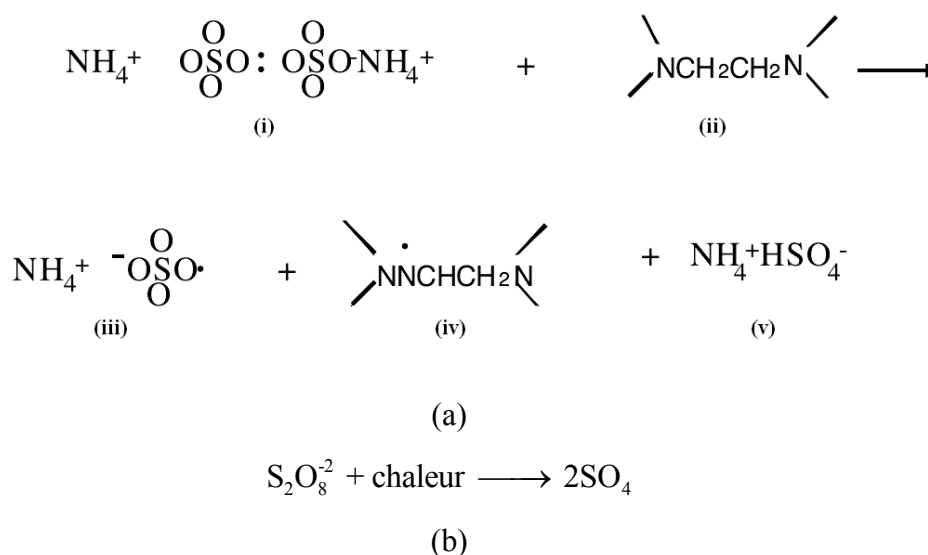
### V. a. L'amorçage

#### Décomposition de l'amorceur

La décomposition d'une molécule amorceur conduit à des radicaux  $R^\bullet$ . Cette réaction est lente et se poursuit tout au long de la polymérisation:



Dans le cas du l'APS, la réaction de formation des radicaux est présentée ci-dessous (Figure 3). Les radicaux sont (iii) et (iv). L'ammonium bisulfate (v) est l'espèce dormante parmi les produits.

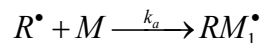


**Figure 3.** Formation des radicaux libres (a) Par voie chimique (b) Par voie thermique.

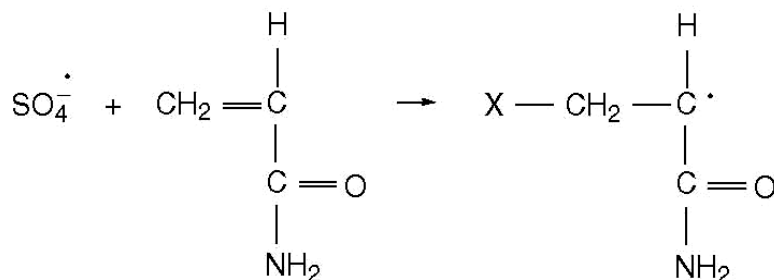
La vitesse de formation des radicaux  $R^\bullet$  est deux fois plus rapide que la vitesse de décomposition de l'amorceur car il y a formation de deux radicaux  $R^\bullet$  par décomposition d'une molécule A.

*Addition du radical  $R^\bullet$  sur le monomère*

Cette réaction conduit à la formation du centre actif  $RM_1^\bullet$  :



La vitesse de cette réaction est régie par celle de la réaction la plus lente qui est l'étape de formation des radicaux primaires.

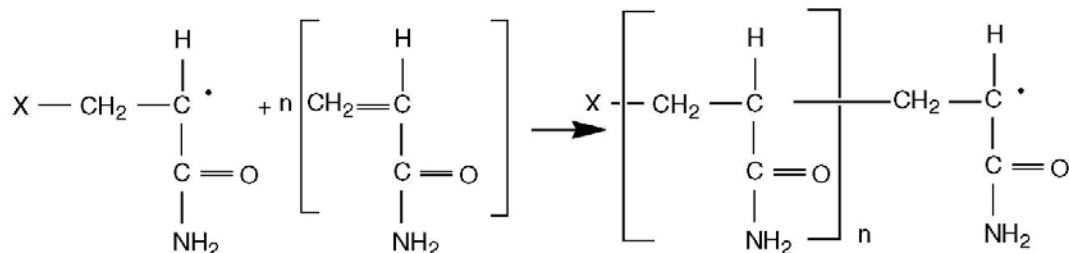
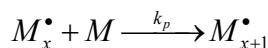
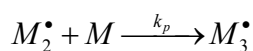
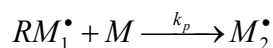


**Figure 4.** Addition du radical sur le monomère Acrylamide.

Seule une fraction  $f$  des radicaux amorce effectivement la polymérisation car les radicaux créés restent au voisinage l'un de l'autre et peuvent éventuellement réagir entre eux par effet cage. L'amorçage est un processus lent qui se poursuit pendant toute la durée de la polymérisation.

**V. b. La propagation**

La propagation est la séquence des réactions d'additions de monomère acrylamide  $M$  sur un centre actif  $RM_1^\bullet$ , conduisant ainsi à la croissance de la chaîne macromoléculaire.



**Figure 5.** Propagation de la polymérisation du PAAM.

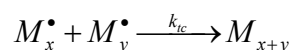
Quand un des carbones de l'acrylamide impliqué dans la double liaison prend, sous l'influence de l'amorceur, une forme radicalaire, il peut attaquer la double liaison C=C d'une autre molécule.

Alors chaque monomère est incorporé par des liaisons covalentes dans une seule chaîne, pendant que l'agent de réticulation n'est incorporé dans aucune, ou bien dans une ou deux chaînes, pour former un réseau réticulé. L'agent de réticulation contient deux groupes dont chacun a une réactivité identique à celle du monomère.

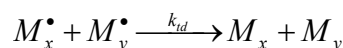
### V. c. La terminaison

Les réactions de terminaison sont celles qui conduisent à la destruction des centres actifs et à la fin de la croissance des chaînes. Elles peuvent s'effectuer par:

- *Recombinaison des radicaux*: formation d'une macromolécule.



- *Dismutation*: formation d'une macromolécule insaturée et d'une molécule saturée.



La recombinaison conduit à une réticulation alors que la dismutation conduit à l'apparition d'une insaturation.

### V. d. Vitesse de polymérisation

La vitesse de polymérisation  $v_{pol}$  est égale à la vitesse globale de consommation de monomère M; c'est aussi la vitesse de propagation  $v_p$  lorsque la vitesse de la réaction d'amorçage est négligée. Les vitesses des différentes étapes sont présentées dans le Tableau 1.

**Tableau 1.** Les vitesses de différentes étapes de la polymérisation.

Étape	Réaction	Vitesse
Amorçage	$A \xrightarrow{k_d} 2R^\bullet$ $R^\bullet + M \xrightarrow{k_a} M_1^\bullet$	$v_a = \frac{d[M^\bullet]}{dt} = 2fk_d[A] \quad (1)$
Propagation	$M_1^\bullet + M \xrightarrow{k_p} M_2^\bullet$ $M_2^\bullet + M \xrightarrow{k_p} M_3^\bullet$ $M_x^\bullet + M \xrightarrow{k_p} M_{x+1}^\bullet$	
Terminaison	$M_x^\bullet + M_y^\bullet \xrightarrow{k_{tc}} M_{x+y}$ $M_x^\bullet + M_y^\bullet \xrightarrow{k_{td}} M_x + M_y$	$v_t = -\frac{d[M^\bullet]}{dt} = 2k_t[M^\bullet]^2 \quad (2)$

$$v_{pol} = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M^\bullet][M] \quad (3)$$

La valeur de  $[M^\bullet]$  est très faible et ne peut généralement pas être déterminée expérimentalement. Elle est calculée en faisant l'approximation de l'état quasi-stationnaire qui postule que la concentration en radicaux  $[M^\bullet]$  atteint rapidement une concentration quasi-stationnaire où leur vitesse d'apparition est égale à leur vitesse de disparition; l'égalité des équations (1) et (2) donne alors:

$$2k_d f[A] = 2k_t [M^\bullet]^2 \quad (4)$$

$$\text{D'où: } [M^\bullet] = \left( \frac{fk_d[A]}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

La vitesse de polymérisation s'écrit alors:

$$v_{pol} = k_p \left( \frac{fk_d[A]}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [M] \quad (6)$$

Du point de vue phénoménologique, la vitesse de polymérisation dépend des concentrations des réactifs, de la température et de la présence d'un catalyseur ou d'un inhibiteur [5-53].

### II. e. Longueur de chaîne cinétique

La longueur de chaîne cinétique  $\bar{\lambda}$ , mesure le nombre moyen de réactions élémentaires par centre actif.

$$\bar{\lambda} = \frac{v_{pol}}{v_a} = \frac{v_{pol}}{v_t} = \frac{k_p[M^\bullet][M]}{2k_t[M^\bullet]^2} = \frac{k_p[M]}{2k_t[M^\bullet]} \quad (7)$$

$$\text{Avec: } [M^\bullet] = \frac{v_{pol}}{k_p[M]} \quad (8)$$

$$\bar{\lambda} = \frac{k_p^2[M]^2}{2k_t v_{pol}} \quad (9)$$

alors La longueur de chaîne cinétique est inversement proportionnelle à la vitesse de polymérisation.

La longueur de chaîne macromoléculaire réelle est reliée à la longueur de chaîne cinétique:

$$\overline{DP_n} = (1+a)\bar{\lambda} \quad (10)$$

Avec  $0 < a < 1$ ,  $a=1$  pour une terminaison par recombinaison et  $a=0$  pour une terminaison par dismutation.



## II. f. Inhibition de la polymérisation

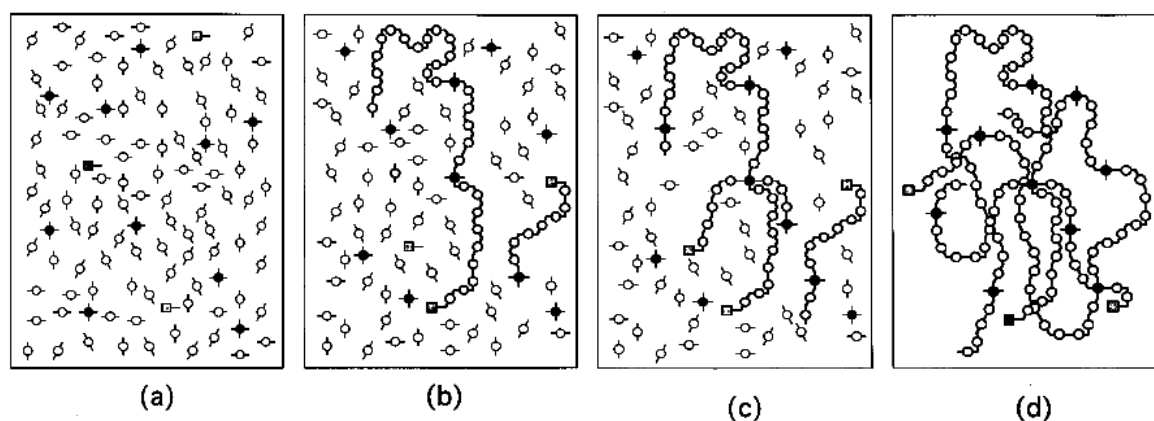
Les inhibiteurs sont des substances qui réagissent avec les radicaux et les transforment soit en une espèce non radicalaire, soit en radicaux dont la réactivité est trop faible pour qu'ils puissent participer à la propagation. Il existe:

- Les inhibiteurs qui réagissent avec tous les radicaux et bloquent complètement la polymérisation pendant une période d'induction ou d'inhibition jusqu'à ce qu'ils aient été entièrement consommés. Ensuite la polymérisation reprend sans altération de la vitesse.
- Les retardateurs qui ralentissent considérablement la polymérisation sans l'arrêter complètement.

L'oxygène joue un rôle essentiel pendant la polymérisation des composés vinyliques. La présence d'oxygène diminue d'une façon significative la vitesse de la réaction et augmente la période d'induction. Il faut plus de temps pour consommer les inhibiteurs et démarrer ainsi la réaction de polymérisation. En plus le taux de polymérisation diminue due à la consommation des initiateurs durant la période d'inhibition [5-54].

## VI. Mécanisme de gélification

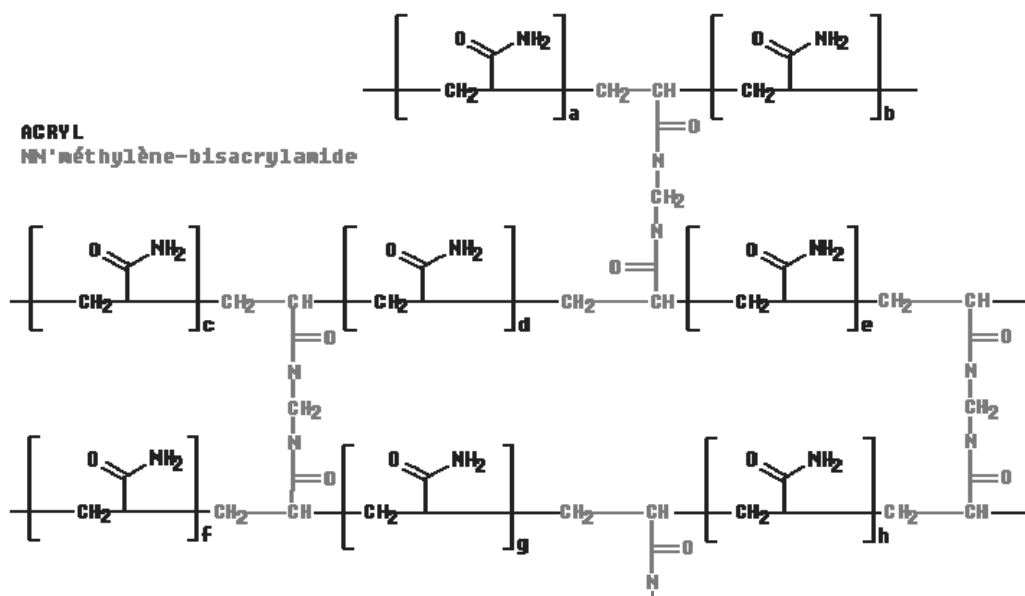
La polymérisation peut être présentée selon un schéma simple comme un ensemble de chemins aléatoires. Chacun des chemins commence par l'amorceur et se construit aléatoirement en rassemblant bout à bout des monomères et des agents de réticulation.



**Figure 6.** Schéma de la polymérisation (a) Solution initiale de monomère (○) agents de réticulation (●) initiateur (■). (b) Début de la polymérisation, les molécules monomères et de l'agent de réticulation sont prises aléatoirement (c) Propagation (d) Résultat final de la polymérisation. Certains agents de réticulation subsistent sans participer à des liaisons covalentes [55].

Chaque pas du chemin correspond à la formation d'une liaison covalente irréversible. Un chemin aléatoire de ce type constitue une chaîne de polymère formée, d'une manière

prédominante, de monomères. Ces chaînes sont reliées seulement l'une à l'autre quand une chaîne intercepte un segment déjà polymérisé. De plus, le lieu où la chaîne rencontre un agent de réticulation constitue en général un point d'interception [55]. Le résultat final est un réseau tridimensionnel de gel de PAAM (Figure 7).



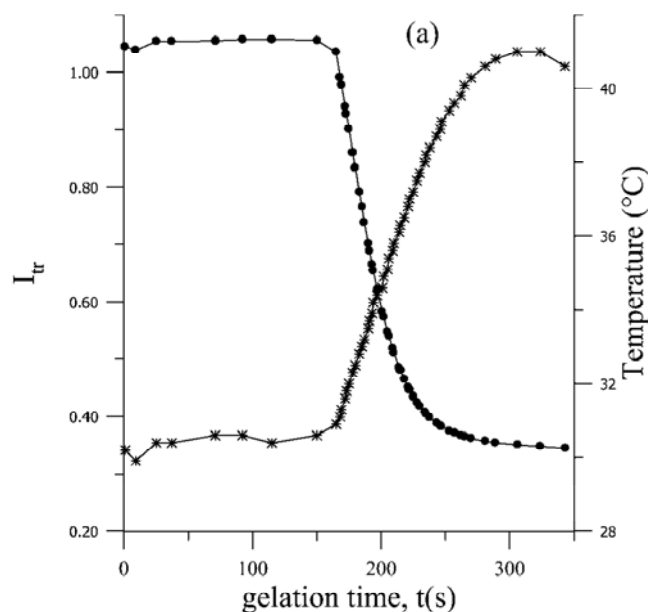
**Figure 7.** Réseau tridimensionnel réticulé de PAAM.

La gélification est définie par l'apparition d'un réseau tridimensionnel infini, qui se traduit par le passage de l'état liquide à l'état gel viscoélastique. Plusieurs chercheurs ont discuté la formation de tels réseaux réticulés [56-59] et ont distingué quatre étapes dont:

- l'induction qui correspond à la consommation des inhibiteurs présents dans le milieu réactionnel,
- la formation des microgels qui correspond à la formation d'amas de quelques chaînes réticulées,
- la transition où la viscosité commence à augmenter,
- la macrogélification qui correspond au moment où le nombre de microgels est suffisant pour considérer la formation d'une macromolécule de taille égale à celle du récipient, moment où la viscosité du système tend vers l'infini.

Kara et al [60] ont mesuré l'intensité transmise  $I_{tr}$  et la variation de la température du milieu réactionnel durant le processus de polymérisation de l'acrylamide.

La diminution de l'intensité transmise  $I_{tr}$  (Figure 8) est due à la formation des microgels dans le système qui augmente l'intensité de la lumière diffractée.



**Figure 8.** Variation de l'intensité de la lumière transmise et de la température du milieu réactionnel en fonction du temps de polymérisation du PAAM [60].

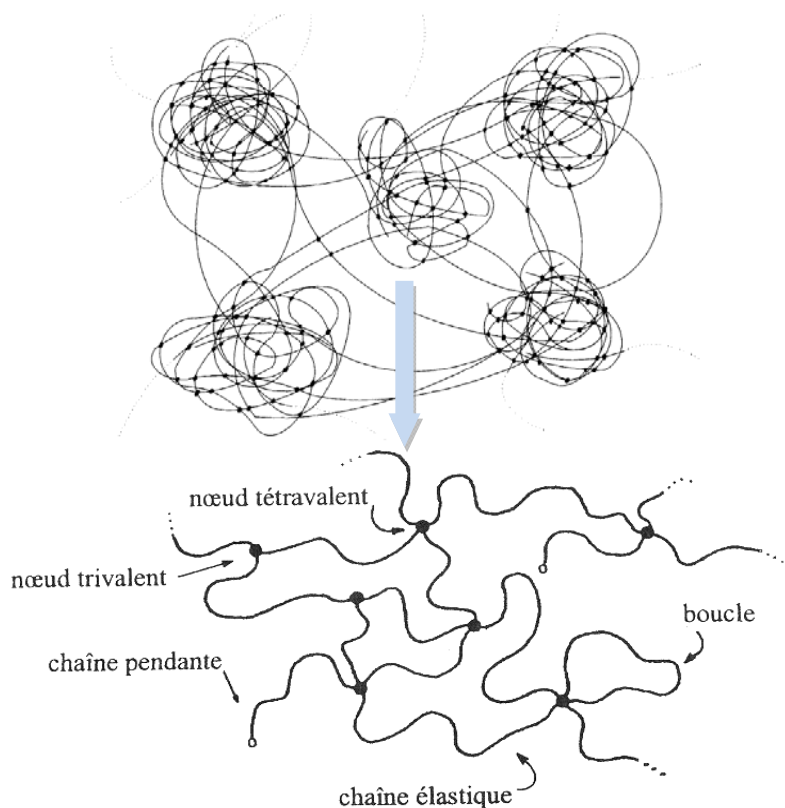
Leurs résultats montrent une phase d'induction où aucun changement au niveau de la température ni au niveau de la lumière transmise est enregistré. Ensuite l'augmentation de la température et la diminution simultanée de l'intensité de la lumière transmise indique la formation des microgels. Au maximum de température l'intensité de la lumière transmise diminue à un minimum indiquant la microgélification du système.

Une chaîne qui se propage peut attaquer soit une double liaison d'un monomère (réaction de propagation) soit une double liaison d'une autre chaîne (réaction intermoléculaire) ou encore une double liaison de sa propre chaîne (réaction intramoléculaire) Nachash et al. [60] ont vérifié cette étude avec la polymérisation du PAAM [59]. Par conséquent les réticulations au niveau des chaînes peuvent être de plusieurs types:

- Réticulations intermoléculaires qui participent à la formation du réseau tridimensionnel. Elles sont peu nombreuses au début de la réaction en raison du faible nombre de chaînes en croissance qui sont encore très éloignées les unes des autres.
- Réticulations intramoléculaires qui augmentent localement la densité de réticulation et réduisent la taille de la chaîne macromoléculaire en propagation sans contribuer à la formation du réseau tridimensionnel.

Les imperfections du réseau seront présentes quand quelques molécules de l'agent de réticulation, pendant l'incorporation dans une chaîne de polymère, ne forment pas de

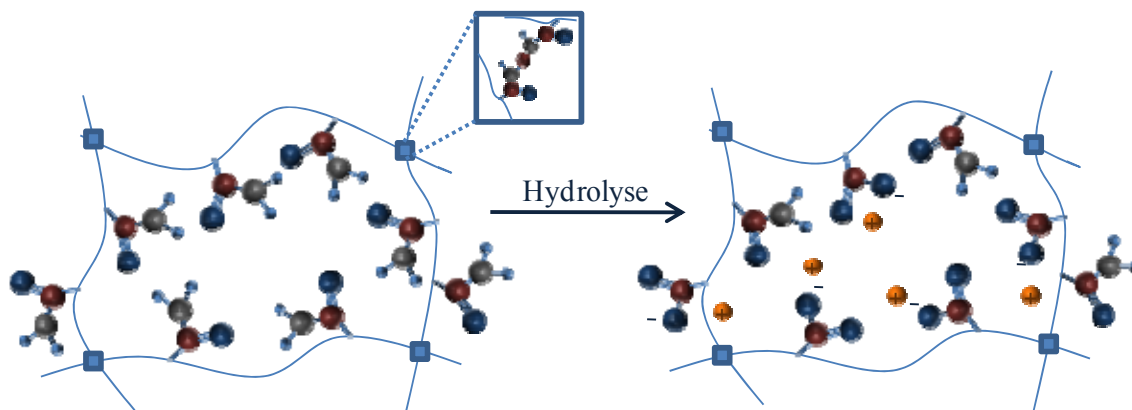
réticulations ou quand certaines chaînes forment des boucles ou des étranglements (Figure 9) [5, 59].



**Figure 9.** Représentation schématique d'un réseau polymère réel [59].

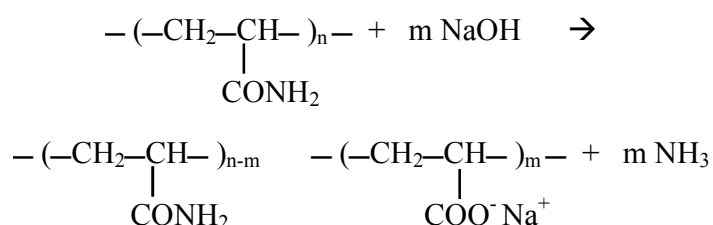
## VII. Formation du gel ionique: Hydrolyse du gel de polyacrylamide

Lorsque le gel de PAAM est hydrolysé dans une solution basique, une partie du groupe amide de la chaîne polymère se transforme en groupe carboxylique (Figure 10).



**Figure 10.** Hydrolyse du réseau PAAM par une solution basique.

La chaîne polyacrylamide contient des groupes  $\text{CONH}_2$ , une fois hydrolysée avec une solution d'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$ , les ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  viennent se déposer à la place du  $\text{NH}_2$ . Le gaz d'ammoniaque  $\text{NH}_3$  se dégage du système et le groupe amide se transforme en carboxylate de sodium  $\text{COO}^-\text{Na}^+$ .

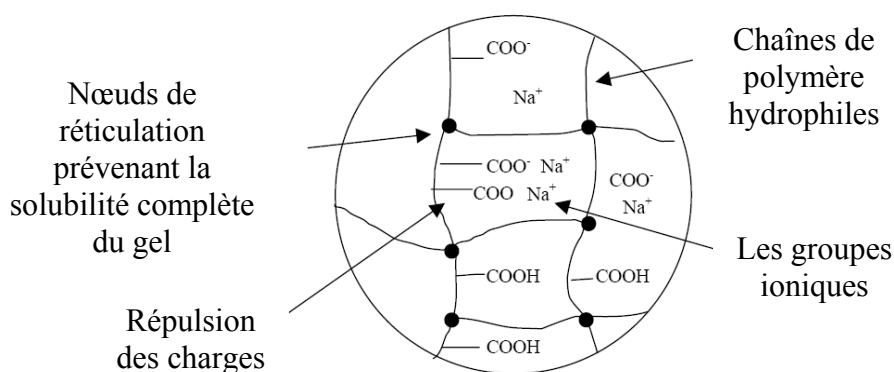


En effet la pénétration des ions  $\text{OH}^-$  à l'intérieur de la matrice du gel entraîne aussi la diffusion des ions sodium  $\text{Na}^+$  pour assurer sa neutralité de charge. Les ions  $\text{Na}^+$  seront reliés aux chaînes par des forces électrostatiques. Dans ce cas les ions  $\text{Na}^+$  emprisonnés à l'intérieur du gel participent aussi à la force osmotique lorsque le gel sera placé dans de l'eau distillée [46, 61]

Après hydrolyse, le caractère polyélectrolyte se superpose alors au caractère gel, le résultat est un gel polyélectrolytique, formé d'un réseau de macromolécules chargé.

### VIII. Hydratation des gels de polyacrylamide hydrolysés

Après hydrolyse, quand le gel et l'eau sont mis en contact, ils diffusent l'un dans l'autre. Le gel gonfle dans l'eau grâce au caractère hydrophile des groupes carboxyles et le système polymère gonfle sous l'effet de la pression osmotique des contre ions jusqu'au moment où les forces osmotiques équilibrent les forces de rappel élastique des chaînes polymères.



**Figure 11.** Représentation schématique des groupes fonctionnels de la chaîne polymère [1]

Le gel ionique aussi gonfle/dégonfle à cause de la tendance générale du réseau du polymère à se mélanger avec la solution. Mais typiquement la force osmotique est beaucoup plus grande que la force du mélange. L'équilibre de gels ioniques se produit quand la force réparatrice élastique du réseau équilibre les forces osmotiques.

La répulsion entre les charges négatives de la chaîne polymère étend les chaînes polymères. La résistance à l'écoulement du gel gonflé est assurée par les nœuds de réticulation qui sont des jonctions chimiques entre les macromolécules [62].

## IX. Thermodynamique du gonflement

L'état du gonflement à l'équilibre d'un hydrogel est considéré dans ce paragraphe. Le taux de gonflement dépend fortement de l'architecture du réseau macromoléculaire, il est souvent approché d'un point de vue thermodynamique décrit par la théorie de Flory- Huggins présenté si dessous. Nous présentons au début le cas d'un gel neutre et puis celui du gel ionique.

### IX. a. Gonflement à l'équilibre des gels neutres

D'un point de vue thermodynamique, le gonflement des gels peut être considéré comme le mélange d'un réseau avec un solvant. La théorie de Flory pour le gonflement des réseaux est basée sur ce postulat. Flory a adapté la thermodynamique des solutions polymères aux réseaux par l'ajout d'un terme apparenté à l'énergie libre élastique pour tenir compte des effets de réticulation.

Donc le changement total de l'énergie libre  $\Delta G$  lors du gonflement d'un réseau polymère non chargé est cause par deux effets: l'énergie libre du mélange  $\Delta G_{mix}$  et l'énergie libre élastique  $\Delta G_{el}$ . Il peut être présenté comme:

$$\Delta G = \Delta G_{mix} + \Delta G_{el} \quad (11)$$

Comme tout processus spontané dans la nature, un réseau et un solvant se mélangent librement si cela conduit à une diminution de l'énergie libre de Gibbs  $G$  du système.

Alors la variation de l'énergie libre  $\Delta G_{mix}$ , composée d'un terme relié à l'enthalpie  $\Delta H_{mix}$  et d'un terme relié à l'entropie  $\Delta S_{mix}$  doit être négative.

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (12)$$

avec:

$$\Delta H_{mix} = k_B T \chi_{sn} n_s \phi_n \quad (13)$$

$$\Delta S_{mix} = -k_B [n_s \ln(1 - \varphi_n) + n_n \ln \varphi_n] \quad (14)$$

$k_B$  est la constant de Boltzmann,  $T$  est la température absolue,  $\chi_{sn}$  est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins entre le solvant et la matrice polymère,  $n_s$  et  $n_n$  sont les nombres de molécules de solvant et du réseau polymère et  $\varphi_n$  est la fraction volumique du réseau.

$n$  et  $\varphi$  sont reliés par:

$$\varphi_s = \frac{n_s v_s}{n_s v_s + n_n v_n} \quad (15)$$

$$\varphi_n = \frac{n_n v_n}{n_s v_s + n_n v_n} \quad (16)$$

où  $v_s$  et  $v_n$  représentent respectivement le volume molaire du solvant et du réseau.

Dans le cas d'un réseau polymère,  $n_n=1$  (la structure du réseau peut être considérée comme une seule molécule géante).

Le second terme  $n_n \ln \varphi_n$  (eq.13) devient négligeable en le comparant au premier terme et il sera alors négliger dans les considérations ultérieures du réseau.

L'entropie du système  $\Delta S_{mix} > 0$  augmente toujours (eq.14) ce qui signifie physiquement que le volume occupé par le réseau augmente durant le gonflement et les deux: réseau et solvant atteignent un état plus grand de désordre en s'étendant l'un dans l'autre.

La somme des deux termes détermine le signe de  $\Delta G_{mix}$  et par suite détermine si le réseau se mélange avec le solvant ou non. Une valeur négative de  $\Delta G_{mix}$  permet le gonflement du gel dans le solvant et le résultat est une augmentation de l'entropie. Lorsque  $\Delta G_{mix}=0$  le système est à l'équilibre, le réseau et le solvant arrêtent de diffuser l'un vers l'autre.

Le mouvement des chaînes du réseau est limité par les nœuds de réticulation. Quand le réseau gonfle, les chaînes sont étendues entre les nœuds, soumises à des forces de rappels élastiques. Cette nouvelle configuration nécessite un changement d'entropie  $\Delta S_{el}$  lequel doit être considéré dans le changement d'énergie libre d'un réseau gonflé.

En supposant que la distribution des chaînes soit gaussienne et que la déformation des chaîne durant le gonflement soit affine, la variation de l'énergie libre due à l'étirement des chaînes  $\Delta G_{el}$  est exprimée sous la forme:

$$\Delta G_{el} = -T \Delta S_{el} = \frac{K_B T v_e}{2} (3\alpha^2 - 3 + \ln \alpha^3) \quad (17)$$

avec  $v_e$  le nombre effectif de chaînes dans le réseau et  $\alpha$  le coefficient de déformation linéaire,  $\alpha^3 = V/V_o$ .

La force osmotique est exprimée de la forme:

$$\pi = -\frac{N_{Av}}{v_s} \left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial n_s} \right]_{P,T,n_n} \quad (18)$$

$N_{Av}$  est le nombre d'Avogadro.

$$\pi = \pi_{mix} + \pi_{el} \quad (19)$$

Alors les contributions osmotiques relatives au mélange  $\pi_{mix}$  et à l'élasticité  $\pi_{el}$  s'écrivent respectivement:

$$\pi_{mix} = -\frac{RT}{v_s} \left[ \ln(1-\varphi_n) + \varphi_n + \chi_{sn}\varphi_n^2 \right] \quad (20)$$

$$\pi_{el} = -\frac{RTv_e}{V_0} \left[ \left( \frac{\varphi_n}{\varphi_0} \right)^{\frac{1}{3}} - \frac{1}{2} \left( \frac{\varphi_n}{\varphi_0} \right) \right] \quad (21)$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )  $v_e$  le nombre effectif de chaînes dans le réseau, il est directement proportionnel à la densité de réticulation  $\mu$ .

La relation entre le nombre effectif de chaînes dans le réseau et le nombre de points de réticulation dépend de la fonctionnalité de l'agent de réticulation  $\psi$  de la façon suivante:

$$\mu = \left( \frac{2}{\psi} \right) v_e \quad (22)$$

$\frac{v_e}{V_0}$  est la densité effective de chaîne ( $\text{mol/cm}^3$ ) elle peut être aussi écrite de la forme:

$$\frac{v_e}{V_0} = \left( \frac{1}{v^* M_c} \right) \left( 1 - 2 \frac{M_c}{M} \right) \quad (23)$$

Cette expression prend en compte les imperfections du réseau.  $v^*$  est le volume spécifique du polymère,  $M_c$  est la masse molaire moyenne d'un segment entre deux points de réticulations  $M$  est la masse molaire initiale des chaînes.

Pour un réseau idéal  $M$  tend vers l'infini et le second terme devient égal à zéro. Toutes les chaînes seront impliquées dans la structure du réseau et il n'existe pas de chaîne pendante.

L'équilibre de gonflement est atteint lorsque  $\Delta G$  est minimale ou  $\pi=0$  alors les forces élastiques du réseau équilibrent les forces osmotiques du mélange.



$\varphi_n$  est inversement reliée au taux de gonflement à l'équilibre  $S$  qui peut être exprimé en fonction des paramètres du réseau comme:

$$S_{equ}^{\frac{5}{3}} \cong \frac{M_c v^*}{v_s} \left( \frac{1}{2} - \chi_{ns} \right) \left( 1 - 2 \frac{M_c}{M} \right)^{-1} \quad (24)$$

### IX. b. Gonflement à l'équilibre des gels ioniques

Le gonflement à l'équilibre des gels ionique n'est pas complètement compris due à sa complexité. Dans ce qui suit nous présentons l'approche de Flory pour un gel ionique gonflé à l'équilibre dans l'eau distillée.

Dans le cas des gels ioniques, en plus que les deux termes osmotiques présentés dans le cas des gels neutres, il faut prendre compte d'un terme osmotique ionique, due à la pression exercée par les ions mobiles au sein du réseau polymère:

$$\pi_{ion} \cong RT \sum_{ion} (C_{ion}^{gel} - C_{ion}^{sol}) \quad (25)$$

où  $C_{ion}^{gel}$  et  $C_{ion}^{sol}$  représentent respectivement les concentrations des ions mobiles dans le gel et dans la solution externe. Le second terme est égal à zéro depuis que nous considérons les cas de gonflement dans l'eau et en plus la neutralité à l'intérieur du gel doit être conservée.

Si  $N/A$  est le nombre des contre ions par segment,  $\pi_{ion}$  est exprimée comme:

$$\pi_{ion} = -RT \frac{v \frac{N}{A} \varphi_n}{N_{Av} V_0 \varphi_0} \quad (26)$$

En se basant sur la théorie de Flory présentée ci dessus le degré de gonflement à l'équilibre devient:

$$S_{equ}^{\frac{2}{3}} \cong \frac{N}{A} \frac{M_c}{V_c \rho} \left( 1 - 2 \frac{M_c}{M} \right)^{-1} \quad (27)$$

avec  $A$  (est) le nombre de monomère entre deux charges,  $N$ ,  $V_c$ , et  $M_c$  sont respectivement le nombre de monomères, le volume molaire et la masse molaire moyenne d'un segment entre deux points de réticulations,  $\rho$  est la densité du polymère et  $M$  est la masse molaire initiale des chaînes. Cette expression est valide pour un gel dans un bon solvant, possédant plus que 10% de contre ions monovalents et ionisés.

L'équation (27) montre que le taux de gonflement  $S$  augmente avec l'augmentation du degré d'ionisation du gel qui augmente le nombre de contre ions par segment.

En plus cette équation relie le taux de gonflement à  $M_c$  qui est directement reliée au module élastique de l'hydrogel.

L'hydrogel peut être assimilé à un élastomère [64] dont le module d'élasticité est donné par la théorie de l'élasticité caoutchoutique de la forme:

$$E = \frac{3\rho RT}{M_c} \quad (28)$$

Nous pouvons donc conclure que lorsque le taux de gonflement du gel augmente (chaînes macromoléculaire plus longues, densité de réticulation plus faible) le module d'Young diminue, reflétant une capacité de déformation plus faible.

## X. Conclusion

Les gels sont des états particuliers de la matière. Une catégorie importante des gels est celle des hydrogels intelligents ou gels ioniques, matériaux solides avec des qualités de réservoirs d'eau. Parmi ces hydrogels intelligents figure le polyacrylamide ayant une particularité importante qui est la biocompatibilité qui est déjà testée à l'intérieur du corps humain. Vu ces caractéristiques le polyacrylamide est un excellent candidat pour être utilisé dans les systèmes artificiels travaillant dans des milieux biologiques. Le problème rencontré avec ce type de matériau est leur temps de réponse qui est relativement lent et leurs propriétés mécaniques relativement faibles. D'où la nécessité de fabriquer des microfibres en gel de polyacrylamide afin d'augmenter le temps de réponse du gel et de mettre le gel dans un système qui permettra l'amélioration de ces propriétés mécaniques. Pour la mise en œuvre du gel nous avons choisi la méthode d'électrofilage présentée dans le chapitre suivant tandis que les autres points seront discutés plus tard en détail.

## Références:

- [1] Y. Bar-Cohen, *Electroactive polymer (EAP) actuators as artificial muscles-reality potential and challenges*, SPIE Press (2001).
- [2] Y. Osada, J.P. Gong, Y. Tanaka, *Polymer gels*, Journal of macromolecular science Part C-Polymer reviews **44** (2004) 87–112.
- [3] Y. Osada, J.P. Gong, *Soft and wet materials: Polymer gels*, Advanced materials **10** (1998) 827 – 837.
- [4] M. Barrow, McGraw-Hill, *Physical chemistry*, Gordon 4th Edition (1979).
- [5] P.J. Flory, *Principles of polymer chemistry*, Cornell University Press: Ithaca, NY (1953).
- [6] G. Miquelard-Garnier, *Synthèse et propriétés mécaniques d'hydrogels polyélectrolytes modifiés par des groupements hydrophobes*, Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (2007).
- [7] P.G. de Gennes, *Scaling concepts in polymer physics*, Cornell University Press: Ithaca, NY (1979).
- [8] B. Cabane, S. Hénon, *Liquide Solution dispersion, émulsion, gels*, Belin (2003).
- [9] S. Wu, H. Li, J.P. Chen, *Modeling investigation of volume variation kinetics of fast response hydrogels*, Journal of macromolecular science Part C-Polymer reviews **44** (2004) 113–130.

- [10] M.L. Davies, B.J. Tighe, *The potential of hydrogen polymers in sensor applications*, Selective electrode reviews **13** (1991) 159.
- [11] P.H. Corkhill, C.J. Hamilton, B.J. Tighe, *Synthetic hydrogels. VI. Hydrogel composites as wound dressings and implant materials*, Biomaterials **10** (1989) 3.
- [12] K.S. Kazanski, S.A. Dubrovski, *Chemistry and physics of "agricultural" hydrogels*, Advances in polymer science **104** (1992) 97.
- [13] N.A. Peppas, *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, CRC Press Inc. (1986).
- [14] W. Saltzman, W. Olbricht, *Building drug delivery into tissue engineering design*, Nature reviews drug discovery **1** (2002) 177-187.
- [15] A. Richter, G. Paschew, S. Klatt, J. Lienig, K-F. Arndt, H-J. Adler, *Review on hydrogel-based pH sensors and microsensors*, Sensors **8** (2008) 561-581.
- [16] W. Kuhn; B. Hargitay; A. Katchalsky, H. Eisenberg, *Reversible dilation and contraction by changing the state of ionization of high-polymer acid networks*, Nature **165** (1950) 514-516.
- [17] A. Katchalsky, *Rapid swelling and deswelling of reversible gels of polymeric acids by ionization*, Experientia **5** (1949) 319-320.
- [18] J.W. Breitenbach, H. Karlinger, *Über Quellung von vernetzter polymethacrylsäure*, Monatsh. chem. **80** (1949) 312-313.
- [19] T. Tanaka, *Collapse of gels and the critical endpoint*, Physics review letter **40** (1978) 820 - 823.
- [20] T. Tanaka, I. Nishio, S.T. Sun, S. Ueno-Nishio, *Collapse of gels in an electric-field*, Science **218** (1982) 467 – 469.
- [21] A. Suzuki, T. Tanaka, *Phase-transition in polymer gels induced by visible-light*, Nature **346** (1990) 345 – 347.
- [22] Y. Zhang, H.F. Ji, G.M. Brown, T. Thundat, *Detection of CrO4<sup>2-</sup> using a hydrogel swelling microcantilever sensor*, Analytical chemistry **75** (2003) 4773 – 4777.
- [23] M. Irie, Y. Misumi, T. Tanaka, *Stimuli-responsive polymers: chemical induced reversible phase separation of an aqueous solution of poly(N-isopropylacrylamide) with pendent crown ether groups*, Polymer **34** (1993) 4531 – 4535.
- [24] T. Tanaka, C. Wang, V. Pande, A.Y. Grosberg, A. English, S. Masamune, H. Gold, R. Levy, K. King, *Polymer gels that can recognize and recover molecules*, Faraday discuss **101** (1995) 201 – 206.
- [25] W. Li, H. Zhao, P.R. Teasdale, R. John, S. Zhang, *Synthesis and characterisation of a polyacrylamide-polyacrylic acid copolymer hydrogel for environmental analysis of Cu and Cd*, React. funct. polym. **52** (2002) 31 – 41.
- [26] J. Hoffmann, M. Plötner, D. Kuckling, W.J. Fischer, *Photopatterning of thermally sensitive hydrogels useful for microactuators*, Sensors and actuators A **77** (1999) 139-144.
- [27] D. Kuckling, H.J.P. Adler, K.F. Arndt, T. Wolff, J. Hoffman, W.J. Fischer, *Photocrosslinking of thin polymer films - Materials for sensors and actuators*, Macromolecular symposia **142** (1999) 111-120.
- [28] D. Kuckling, H.J.P. Adler, K.F. Arndt, J. Hoffmann, M. Plötner, T. Wolff, *Photocrosslinking of thin films of temperature-sensitive polymers*, Polymer for advanced technologies **10** (1999) 345-352.
- [29] D. Beebe, J.S. Moore, J. Bauer, Q. Yu, R. Liu, C. Devadoss, B. Jo, *Functional hydrogel structures for autonomous flow control inside microfluidic channels*, Nature **404** (2000) 588-590.
- [30] K.F. Arndt, D. Kuckling; A. Richter, *Application of sensitive hydrogels in flow control*, Polymer for advanced technologies **11** (2000) 496-505.
- [31] H. Suzuki, T. Tokuda, K. Kobayashi, *A disposable "intelligent mosquito" with a reversible sampling mechanism using the volume-phase transition of a gel*, Sensors and actuators B **83** (2002) 53-59.
- [32] A. Richter, C. Klenke, K. Arndt, *Adjustable low dynamic pumps based on hydrogels*, Macromolecular symposia **210** (2004) 377 – 384.
- [33] A. Richter, A. Türke, A. Pich, *Controlled double-sensitivity of microgels applied to electronically adjustable chemostats*, Advanced material **19** (2007) 1109-1112.
- [34] A. Richter, J. Wenzel, K. Kretschmer, *Mechanically adjustable chemostats based on stimuli-responsive polymers*, Sensors and actuators B **125** (2007) 569-573.
- [35] Hydrogel valves – dead-volume-free microfluidic switches. Data sheet 2007. [http://www.gesim.de/upload/PDFs/Hydrogel\\_en.pdf](http://www.gesim.de/upload/PDFs/Hydrogel_en.pdf), downloaded at 10/22/2007.

- [36] H. Van der Linden, S. Herber, W. Olthuis, P. Bergveld, *Stimulus-sensitive hydrogels and their applications in chemical (micro) analysis*, *Analyst* **128** (2003) 325–331.
- [37] J. Petersen, *Polyacrylamide hydrogel for arthristis*, US patent 7 186 419 B2 (2007).
- [38] N. Peppas, J. Hilt, A. Khademhosseini, R. Langer, *Hydrogels in biology and medicine: from molecular principles to bionanotechnology*, *Advanced material* **18** (2006) 1345–1360.
- [39] J.L. Pariente, L. Bordenave, P. Cornot, *Biomatériaux, biomatériels et biocompatibilité*, *Progrès en urologie* **15** (2005) 887–890.
- [40] D.F. Williams, *Definitions in biomaterials*, Second consensus meeting, eur. soc. biomat., Chester, UK, September, Ed Elsevier (1991).
- [41] M. Talja, *Rat peritoneal implantation test, a new method for tissue toxicity testing of urinary catheters*, *British journal of urology* **57** (1985) 329–333.
- [42] M. Talja, M. Ruutu, L.C. Anderson, O. Alfthan, *Urinary catheter structure and testing methods in relation to tissue toxicity*, *British journal of urology* **58** (1986) 443.
- [43] P. Uphill, D. Christopher, *Developing a positive control for cytotoxicity testing of medical device materials*, *Medical device technology* (1990) 24–27.
- [44] B. Môle, *Lasting treatment of facial HIV and non HIV lipoatrophies through the use of SAM GoreTex malar implants and polyacrylamide hydrogel filler eutophill*, *Annales de chirurgie plastique esthétique* **51** (2006) 129–141.
- [45] S. Pacini, M. Ruggiero, G. Morucci, N. Cammarota, C. Protopapa, M. Guliisano, *Bio-alcamid: a novelty for reconstructive and cosmetic surgery*, *Int. Journal of anat. embryol.* **107** (2002) 209–214.
- [46] E. Karadag, D. Saraydm, S. Cetinkayat, O. Giiven, *In vitro swelling studies and preliminary biocompatibility evaluation of acrylamide – based hydrogels*, *Biomaterials* **17** (1996) 67–70.
- [47] P. Ivanovich, *Biocompatible hydrogel*, US patent RE38913 (2005).
- [48] D. Saraydin, S. Unver-Saraydin, E. Karada, E. Koptagel, O. Guven, *In vivo biocompatibility of radiation crosslinked acrylamide copolymers*, *Nuclear instruments and methods in physics research B* **217** (2004) 281–292.
- [46] T. Phillips, *Analytical techniques in immunochemistry*, Marcel Dekker New York (1992).
- [47] S. Ahuja, *Handbook of bioseparations*, Separation science and technology volume 2 (2000).
- [48] P. O'Connell, C. Brady, R. Synder, *Polyacrylamide gels with modified cross-linkages*, *Analytical biochemistry* **76** (1976) 63–73.
- [49] A. Schimd, B. Flodin, *Electrochemical investigations on poly(arylene,3,4 oxadiazole)*, *European polymer journal* **29** (1993) 469–474.
- [50] B. Kolarz, M. Wojasczynky, *Pentaerythritol triacrylate-homopolymer and its copolymers with butyl acrylate*, *Polymer* **39** (1998) 69–74.
- [51] G. Patrass, G. Qiao, D. Solomon, *Characterization of the pore structure of aqueous three-dimensional polyacrylamide gels with a novel cross-linker*, *Electrophoresis* **21** (2000) 3843–3850.
- [52] P. Nicolas, *Handbook of engineering polymeric materials*, Marcel Dekker, New York (1997).
- [53] C. Chassanieux, S. Pascual, H. Lefebvre, *L'indispensable en polymères*, Bréal (2008).
- [54] K. Kirshore, V. Bhanu, *Effect of oxygen on the polymerization of acrylamide*, *Journal of polymer chemistry* **26** (1988) 2831–2833.
- [55] D. Benda, J. Snuparek, V. Cermak, *Oxygen inhibition and the influence of pH on the inverse emulsion polymerization of the acrylic monomers*, *European polymer journal* **37** (2001) 1247–1253.
- [56] L. Bromberg, A. Grosberg, E. Matsuo, Y. Suzuki, T. Tanaka, *Dependency of swelling on the length of subchain in poly(N, N dimethylacrylamide)-based gels*, *Journal of chemical physics* **106** (1997) 2907–2910.
- [57] Y. Yang and L. Lee, *Rheokinetic studies of unsaturated polyester resins*, *Polym proc eng* **5** (1988) 327–356.
- [58] C. Hsu, L. Lee, *Free radical crosslinking copolymerization of unsaturated styrene. unsaturated polymer resins: viscosity studies and simulations in per-gel state*, *Polymer engineering science* **31** (1991) 321–332.
- [59] K. Dusek, *Special feature of network formation by chain crosslinking copolymerization*, *Collection of czechoslovak chemical communications* **58** (1993) 2245–2265.
- [60] H. Naghash, O. Okay, *Formation and structure of polyacrylamide gels*, *Journal of applied polymer science* **60** (1996) 971–97.

- [61] S. Kara and Ö. Pekcan, *Real time monitoring of temperature variation and optical transmission during gelation of acrylamide (AAm) at various crosslinker contents*, Composite interfaces **11** (2004) 67–82.
- [62] T. Tanaka, Annual review of materials science **22** (1992) 243.
- [63] R. Shamsudeen, S. Nair, V. Jayakumari, Proceedings of ISSS international conference on smart materials structures and systems, Bangalore, India (2005).
- [64] K. Anseth, C. Bowman, L.B. Peppas, *Mechanical properties of hydrogels and their experimental determination*, Biomaterials **17** (1996) 1647-1657.

## **Chapitre 2 Partie III**

---

### ***Filage par Voie Electrostatique***

I. Introduction

II. Principe

III. Développement historique de la technique

IV. Effet des paramètres d'appareillage sur la morphologie des fibres

V. Potentiel de la technologie

VI. Propriétés des fibres

VII. Applications potentielles des fibres obtenues par électrofilage

VIII. Conclusion

## I. Introduction

Le processus d'électrofilage utilisé dans la génération des fibres en polyacrylamide est présenté dans cette partie. Le principe et le développement historique de la technique ainsi que les effets des différents paramètres d'appareillage sur la morphologie des fibres générées sont étudiés. En plus, le potentiel de la technologie, les propriétés des fibres et leurs différents domaines d'application sont présentés.

## II. Principe

Le processus d'électrofilage, ou filage par voie électrostatique, « electrospinning » en anglais, utilise une source de haute tension pour mettre une solution de polymère à un certain potentiel (une certaine polarité) qui ensuite forme un jet et sera accélérée vers un collecteur de potentiel inférieur (polarité opposée). Le champ électrique accélère le jet de liquide de la solution de polymère chargée, l'agite dans l'air et l'étend fortement. À la contre électrode les fibres d'une finesse micro à nanométrique se déposent à une vitesse atteignant jusqu'à 100 mètres par seconde [1].

Les matériels généralement utilisés dans l'électrofilage sont:

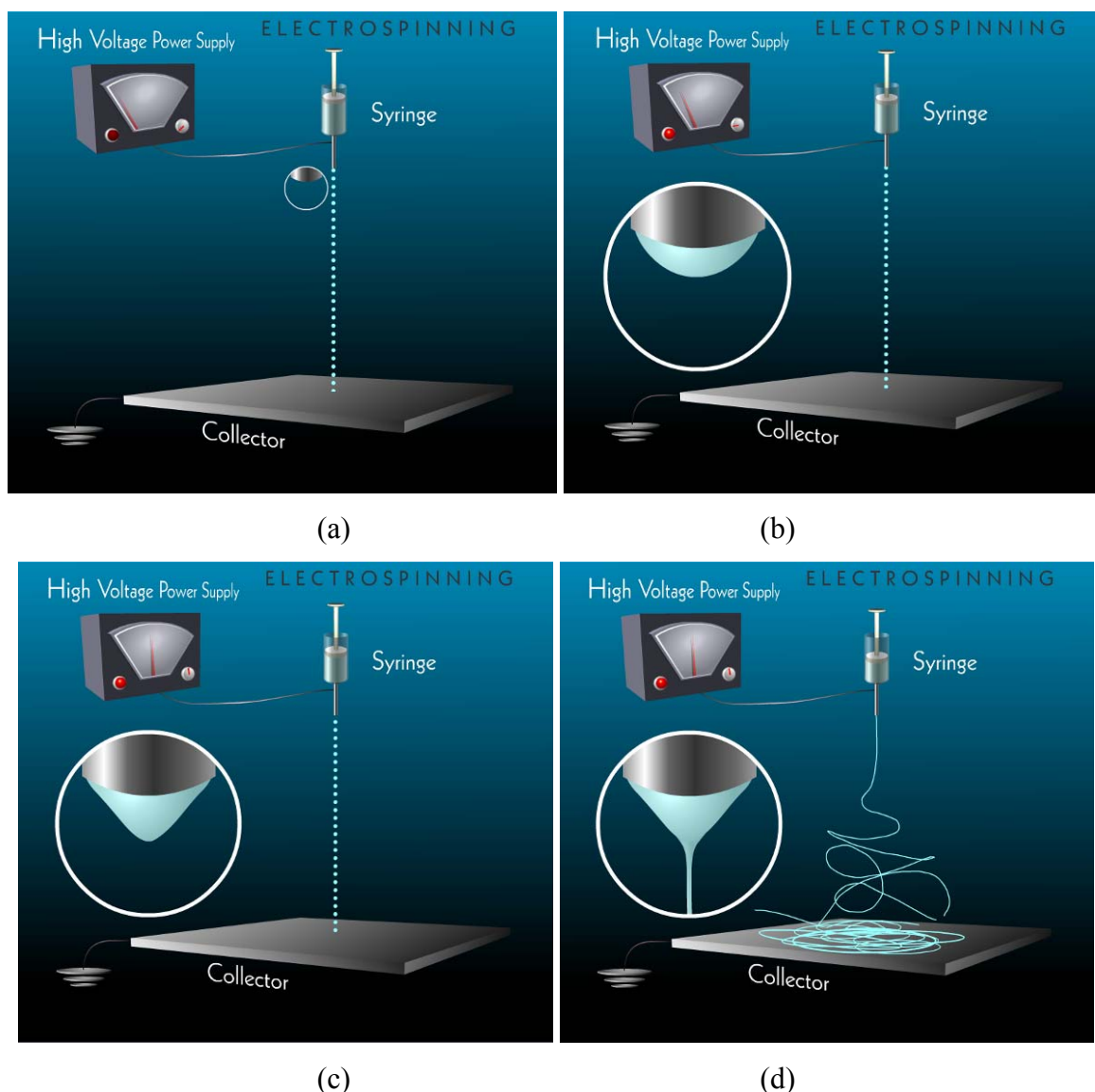
- une solution polymère,
- une pompe doseuse qui crée une pression constante pour maintenir le jet,
- une seringue/filière qui maintient et charge la solution polymère,
- une source de haute tension qui induit un champ électrique de l'aiguille (filière) au collecteur,
- une plaque collectrice conductrice qui collecte les fibres.

Le matériau à filer se trouve sous forme de solution polymère dans la seringue, il est conduit sous pression constante « crée par une pompe doseuse » à travers une filière d'une faible épaisseur (Figure 1 (a)).

La tension élevée appliquée entre la filière et le collecteur crée une charge dans la solution polymère au niveau de la filière (Figure 1 (b)) et si l'intensité du champ est assez élevée pour surmonter la tension superficielle des gouttes un jet stable de liquide va jaillir de la surface de la solution qui est en forme de cône appelé le cône de Taylor (Figure 1 (c)).

Ce jet est accéléré vers la contre-électrode sous l'action du champ électrique; il est ainsi considérablement étiré et affiné. Le solvant s'évapore durant le trajet du jet et les fibres

électriquement chargées sont dirigées vers le collecteur ou ils sont récupérées sur sous forme d'une nappe composée de petites fibres (Figure 1 (d)) [1, 2].



**Figure 1.** Représentation schématique du processus d'électrofilage (a) avant l'application de la tension électrique (b) application de la tension (c) formation du cône de Taylor (d) éjection du jet et formation des fibres [3].

Avec des précurseurs de faible viscosité la solution se divise en de petites gouttelettes chargées et ne peut alors former des fibres, ce processus est connu comme « electropaying » en anglais et trouve un succès commercial répandu dans diverses applications.

Cette description pourrait faire penser que le procédé d'électrofilage est très simple; mais il est en fait très complexe dépendant de nombreux paramètres. L'art de l'expérimentateur réside dans le réglage de ces paramètres pour obtenir effectivement des fibres et non pas des gouttelettes. Chaque matériau demande un nouveau réglage optimal de



tous les paramètres. Une fois les fibres obtenues la seconde étape consiste à trouver la conformation et la régulation de l'appareillage permettant un filage contrôlé.

### III. Développement historique de la technique

Le processus qui utilise les forces électrostatiques dans la formation des fibres synthétiques est connu depuis plus de 100 ans. Mais c'est en 1994 que le nom « electrospinning » est apparu [1].

Tandis que l'électrofilage s'est avéré être une méthode relativement simple et polyvalente pour la formation des nattes fibreuses non-tissés, un certain nombre de paramètres de traitement peut considérablement influencer les propriétés des fibres produites. Les difficultés techniques concernant ces paramètres ont empêché l'émergence de l'électrofilage comme une technique utilisable au début des années 1900 [4].

C'est en 1934, lorsque Formhals a breveté un processus et un appareil d'électrofilage, que cette technique est vraiment apparue valable pour la fabrication de fibres synthétiques de faibles diamètres. L'appareil employé par Formhals utilisait un collecteur sous forme d'un ruban mobile qui recueillait les fibres dans un état tendu, permettant la collection des fibres linéaires. Avec ce processus Formhals a pu fabriquer avec succès des fibres d'acétate de cellulose en utilisant une solution d'acétone/alcool comme un dissolvant.

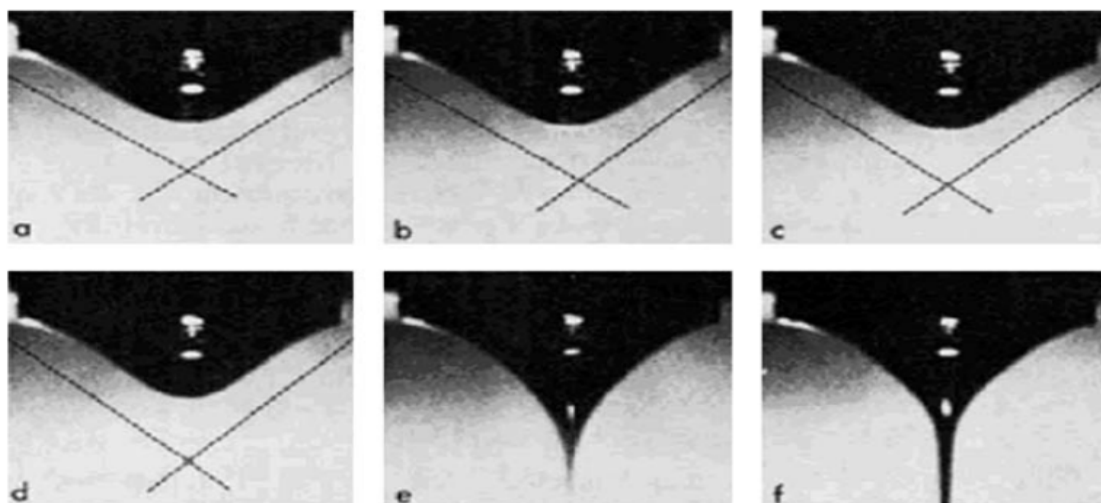
Cette invention a apporté des améliorations significatives par rapport aux méthodes antécédentes d'électrofilage, mais il existait encore certains inconvénients.

Le collecteur était très proche de la filière, le solvant ne pouvait pas s'évaporer complètement avant que le jet de polymère atteigne le collecteur, ce qui entraînait la formation d'une structure fibreuse lâche. Les fibres tendaient à se coller les unes sur les autres d'une part et sur le collecteur de l'autre part.

Alors dans un deuxième brevet Formhals a développé un nouveau processus dans lequel il a augmenté la distance entre la filière et le collecteur. Il a pu ainsi résoudre les problèmes rencontrés avec le premier processus. Dans son deuxième brevet, Formhals a décrit aussi l'utilisation de plusieurs filières dans un filage simultané des fibres provenant de la même solution polymère. En 1940 Formhals a breveté un processus pour le filage des fibres composites [5-7].

À la suite des travaux de Formhals, l'attention s'est tournée vers le développement d'une étude fondamentale du processus d'électrofilage et Taylor publie ses travaux concernant le processus de formation jet.

En 1969, Taylor a publié son travail examinant le comportement des gouttelettes de polymère au bout d'un capillaire lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique. Il a constaté que lorsque les forces électrostatiques équilibrent la tension superficielle du liquide la suspension des gouttelettes se développent sous forme d'un cône (qui s'appelle maintenant le cône de Taylor). Il a également constaté que le jet des fibres est émis par le sommet de ce cône, ce qui est une des raisons pour laquelle l'électrofilage génère des fibres dont le diamètre est sensiblement plus petit que le diamètre du capillaire d'où elles sont éjectées. Taylor a ensuite déterminé, par l'examen d'une variété de liquides visqueux, qu'un angle de 49,3 degrés entre l'axe du cône et son sommet (ou un cône d'angle de 98,6 degrés) est nécessaire afin d'équilibrer la tension de surface de la solution avec les forces électrostatiques. Il a aussi constaté que la forme du cône à la pointe du capillaire ne peut pas être maintenue si le débit de la solution est insuffisant pour remplacer la solution projetée lors de la formation du jet [4, 8].



**Figure 2.** Photos prises par une Caméra CCD de grande vitesse d'une gouttelette en suspension qui devient ensuite un cône de Taylor duquel un jet est éjecté [9].

Peu de temps après les travaux de Taylor sur le processus de formation du jet, l'intérêt s'est détourné des études fondamentales du processus d'électrofilage vers des études plus approfondies des relations entre les différents paramètres de traitement et les propriétés structurales des fibres résultantes.

Nous résumons dans la suite les résultats obtenus des études faites sur les effets de ces paramètres sur le diamètre et la structure des fibres collectées [1,4].

#### IV. Effet des paramètres d'appareillage sur la morphologie des fibres

Plusieurs paramètres affectent la morphologie des fibres collectées. Le critère le plus important est le diamètre de ces fibres.

Le diamètre des fibres diminue lorsque la viscosité du précurseur diminue. Il existe cependant des limites pour la diminution de la viscosité, si elle devient très faible il n'y aura plus formation de fibres mais de petites gouttelettes [1].

Comme la viscosité, la valeur de la tension électrique appliquée possède une limite inférieure au-dessous de laquelle la force électrique ne peut pas surmonter la tension superficielle de la solution pour former un jet. A noter que lorsque la viscosité du précurseur augmente, une plus grande force électrique est exigée pour former un jet. L'effet de l'amplitude de la tension appliquée n'est pas tout à fait compris. Baumgarten [10] a trouvé que le diamètre des fibres diminue en augmentant la tension électrique jusqu'à atteindre un point critique où le diamètre des fibres sera minimal. Puis le diamètre augmente de nouveau quand la valeur de la tension augmente au delà de ce point critique. Tandis que d'autres études montrent une diminution linéaire du diamètre avec l'augmentation de la tension électrique [1, 2, 10].

Le débit de la solution affecte directement le diamètre des fibres qui augmente linéairement en augmentant le débit.

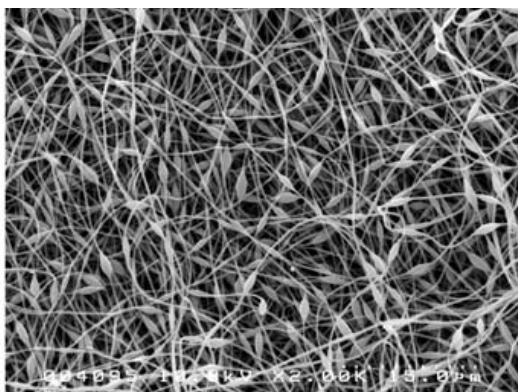
Lorsque la distance entre le collecteur et la filière augmente le diamètre des fibres diminue.

Le type de solvant utilisé dans la solution précurseur affecte la morphologie des fibres, avec des solvants plus volatiles les fibres seront texturées ou poreuses due à l'évaporation rapide du solvant durant l'électrofilage [1, 10, 9].

Still et al. [10] ont résumé ces effets (Tableau 1). Notons que d'autres paramètres peuvent aussi avoir des effets sur la qualité des fibres comme la conductivité du précurseur et les conditions ambiantes (Température, humidité, pression...)

Le problème souvent rencontré dans l'électrofilage est la formation des perles ou « beaded structure » en anglais au niveau des fibres collectées (Figure. 3) ce problème peut être dû à:

- des faibles concentrations de la solution précurseur,
- l'application des tensions très faibles ou très grandes,
- l'application des débits élevés,
- la faible distance entre le collecteur et la filière. [1, 4, 9, 10]



**Figure 3.** Structure perlée des fibres « beaded structure » [9].

L'effet des différents paramètres sur la morphologie des fibres est résumé dans le Tableau 1, ces effets sont des lois générales rencontrées pour des diverses solutions. Il faut noter que chaque matériau demande un nouveau réglage optimal de tous les paramètres.

**Tableau 1.** Effets des paramètres de l'électrofilage sur les fibres collectées [10].

Paramètre	Effet sur le diamètre des fibres	Effet sur la morphologie des fibres
Concentration en polymère (viscosité) ↑	↑	
Tension appliquée ↑	↓ initialement, puis ↑	Structure perlée « beaded structure » si la tension est très grande ou très faible
Débit de la solution ↑	↑	Structure perlée « beaded structure » si le débit est très grand
Distance entre la filière et le collecteur ↑	↓	Structure perlée « beaded structure » si la distance est très faible
Conductivité de la solution ↑	↓	
Volatilité du solvant ↑	-	Fibres micro-texturées Structure poreuse

## V. Potentiel de la technologie

Plusieurs points rendent l'électrofilage une technologie potentielle et pratique:

- Technologie émergente,
- Principe et équipement simples,
- Utilisation d'une gamme étendue de différents polymères,
- Production de nattes avec une très grande surface spécifique,
- Taux de déposition élevé, avec des fibres infiniment longues,

- La production en masse ne constitue pas un problème majeur. En effet la quantité de fibres générées est faible, de l'ordre de 100 mg/heure, mais elle peut être améliorée en augmentant le nombre des filières (avoir plusieurs en parallèle) ou bien en augmentant le nombre des jets (augmenter le grillage au niveau de la grille collectrice qui transporte continuellement les sous-jets du réservoir au collecteur) et dans certains cas il peut arriver à des taux de 10g/h. [1, 10, 11]

## VI. Propriétés des fibres

Les fibres collectées par électrofilage possèdent des propriétés intéressantes telles que:

- Diamètre de plusieurs  $\mu\text{m}$  à quelques nm,
- Grande surface spécifique, rapport surface/volume élevé,
- Porosité élevée et des pores de faible taille,
- Propriétés mécaniques excellentes par rapport à la masse, Shin et al ont montré que le module élastique des fibres augmente exponentiellement lorsque leur diamètre diminue,
- Poids faible: 0,05-5  $\text{g/m}^2$ . [1-12]

## VII. Applications potentielles des fibres obtenues par électrofilage

Les fibres obtenues par électrofilage présentent un grand potentiel en termes d'applications. Elles génèrent un intérêt croissant grâce à leurs multiples applications potentielles dans différents domaines dont nous citons quelques-uns dans le Tableau 2 qui suit.

**Tableau 2.** Divers domaines d'application des fibres obtenues par électrofilage [1-13].

<b>- Applications biomédicales</b>	Applications orthopédiques: implants de hanche, cartilage artificiel...
	Applications cardiovasculaires: greffons, valvules cardiaques artificielles.
	Génie tissulaire et médecine régénératrice: régénération de nerfs, peau, cartilage, implants neuronaux...
	Support pour la culture de cellules pour des organes artificiels...
	Membranes employées dans la purification du sang. Livraison de médicaments...
<b>- Textiles intelligents</b>	Vêtements de protection militaire

- Les filtres	Les filtres spécifiques: filtration des liquides, filtration des gaz, filtration de molécules comme les filtres à usage médical... La filtration est nécessaire dans beaucoup de domaines technologiques. Il est estimé que le futur marché de filtration atteindra les 700 billion de dollars américains par l'année 2020.
- Micro et nano capteurs,	
- Énergies renouvelables	Membranes échangeuses de protons pour applications dans les piles à combustible; piles solaires et cellules photovoltaïques...
Fibres conductrices, fibres thermochromiques, fibres électrochromiques; fibres piézoélectriques...	

## VIII. Conclusion

Basé sur cette étude de la technique d'électrofilage nous avons pu mettre en place un nouveau dispositif de filage des fibres de polyacrylamide qui sera présenté au chapitre 6.

## Références:

- [1] Z. Huang, Y.Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites*, Composites science and technology **63** (2003) 2223-2253.
- [2] S. Chew, Y. Wen, Y. Dzenis, K. Leong, *The role of electrospinning in the emerging field of nanomedicine*, Current pharmaceutical design, **12** (2006) 4751-4770.
- [3] Copyright 2005 Michigan Technological University, Used with permission.
- [4] D. Reneker, *Nanometer diameter fibers of polymer produced by electrospinning*, Nanotechnology **7** (1996) 216-23.
- [5] A. Formhals, *Process and apparatus for preparing artificial threads*, US Patent No. 1,975,504 (1934).
- [6] A. Formhals, *Method and apparatus for spinning*. US Patent No. 2,169,962 (1939).
- [7] A. Formhals, *Artificial thread and method of producing same*, US Patent No. 2,187,306 (1940).
- [8] G. Taylor, *Electrically driven jets*, Proc natl acad sci london **A313** (1969) 453-75.
- [9] A. Greiner J.H. Wendorff, *Functional Self-Assembled Nanofibers by Electrospinning*, Advanced polymer Science **219** (2008) 107-171.
- [10] T.J. Sill, H.A. Von Recum *Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering*, Biomaterials **29** (2008) 1989-2006.
- [11] S. Ramakrishna, K. Fujihara, W.E. Teo, T. Yong, Z. Maa and R. Ramakrishna *Electrospun nanofibers: solving global issues*, Materials today **9** (2006) 40-50.
- [12] M. Shin; S.I. Kim, S.J. Kim, S.K. Kim, H. Lee; G.M. Spinks, *Size-dependent elastic modulus of single electroactive polymer nanofibers*, Applied physics letters **89** (2006) 231929-231931.
- [13] S. Megelski, J. Stephens, D. Chase, J. Rabolt, *Micro-and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers*, Macromolecules **22** (2002) 8456-8466.

## Chapitre 3

---

### *Etude de l'hydrogel*

I. Introduction

II. Matériels et méthodes

*II. a. Produits chimiques*

*II. b. Préparation des gels*

*II. c. Hydrolyse*

*II. d. Mesure du taux de gonflement à l'équilibre*

*II. e. Les profils de température*

III. Taux d'hydrolyse

IV. Effet de la température sur la polymérisation

V. Effet des concentrations de la solution de pré-gel sur la polymérisation

*V. a. Effet de la concentration en agent de réticulation*

*V. b. Effet de la concentration en monomère*

*V. c. Effet de la concentration en amorceur et en catalyseur*

VI. Polymérisation sous vide

VII. Conclusion

## I. Introduction

Dans ce chapitre, l'effet des différents paramètres gouvernant la polymérisation du gel de polyacrylamide sur le comportement du gel durant sa formation est étudié, ce qui constitue une étape indispensable dans la mise en œuvre ultérieure du gel sous forme de fibres. En plus l'effet de ces paramètres sur le taux de gonflement de l'hydrogel résultant est étudié et relié à la microstructure du réseau macromoléculaire.

## II. Matériels et méthodes

### II. a. Produits chimiques

Nous avons utilisé l'Acrylamide 99% (AAM) comme monomère, le N,N-méthylènebisacrylamide  $\geq 98\%$  (BIS) comme agent de réticulation, l'ammonium persulfate  $\geq 98\%$  (APS) comme amorceur et le N,N,N,N-tétraméthyléthylènediamine 99% (TEMED) comme catalyseur ou accélérateur. Tous les produits chimiques ont été fournis par Sigma Aldrich et sont employés sans purification additionnelle.

L'eau distillée est utilisée dans toutes les dilutions, aussi bien pour le gonflement des gels que pour les études électrochromiques. Le pH de l'eau a été fixé à 7.

L'arylamide, le N,N - méthylènebisacrylamide et l'ammonium persulfate sont utilisés en solution à des concentrations de 29%, 2% et 25% respectivement dans l'eau distillée. L'ammonium persulfate est préparé avant chaque fabrication.

### II. b. Préparation des gels

Les gels sont préparés en mélangeant tous les réactifs (AAM, BIS, APS, TEMED) dans la solution dite pré-gel. Ce mélange réactionnel est ensuite laissé pour 24 heures afin d'assurer sa polymérisation complète (ou bien sa gélification). Le résultat sera un bloc tridimensionnel en gel de PAAM.

Les différents facteurs influençant la préparation des gels seront évalués dans ce chapitre où nous précisons dans chaque paragraphe les conditions expérimentales suivies ainsi que les compositions des gels utilisés.

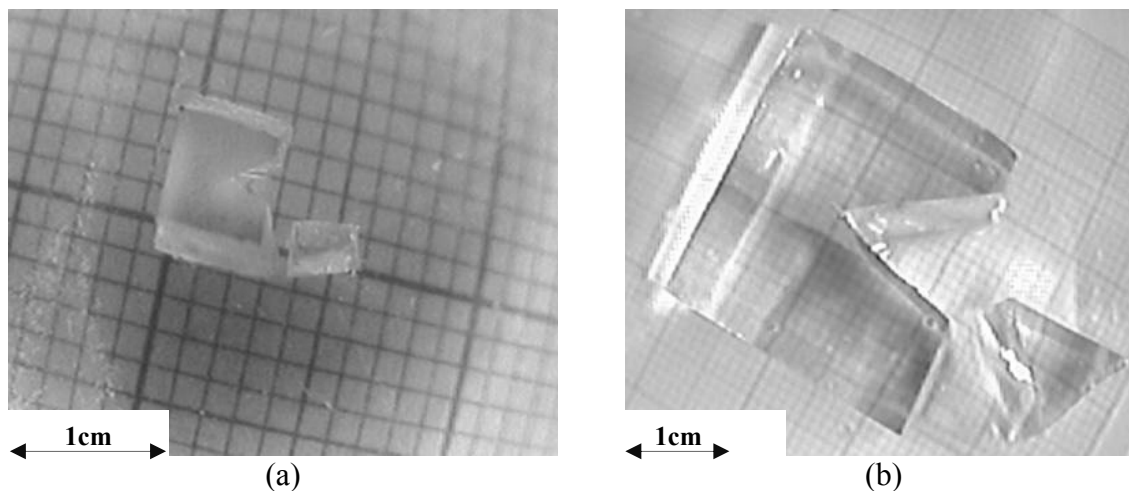
### II. c. Hydrolyse

Après polymérisation complète, les gels préparés sont totalement hydrolysés dans des solutions basiques de NaOH 1M en excès (référence: paragraphe VII chapitre 2 (II)).



### II. d. Mesure du taux de gonflement à l'équilibre

Les gels complètement hydrolysés sont gonflés pendant 10 jours dans un excès d'eau distillée et dans une solution physiologique. Le liquide est changé chaque jour afin d'extraire les chaînes non polymérisées et permettre au gel d'atteindre un équilibre de gonflement.



**Figure 1.** Photo d'un gel (a) Sec (b) Totalement hydraté

Le taux d'hydratation à l'équilibre  $S$  est défini comme étant le poids de liquide absorbé par unité de poids du polymère sec et est exprimé par:

$$S = \frac{m_s - m_d}{m_d} \quad (1)$$

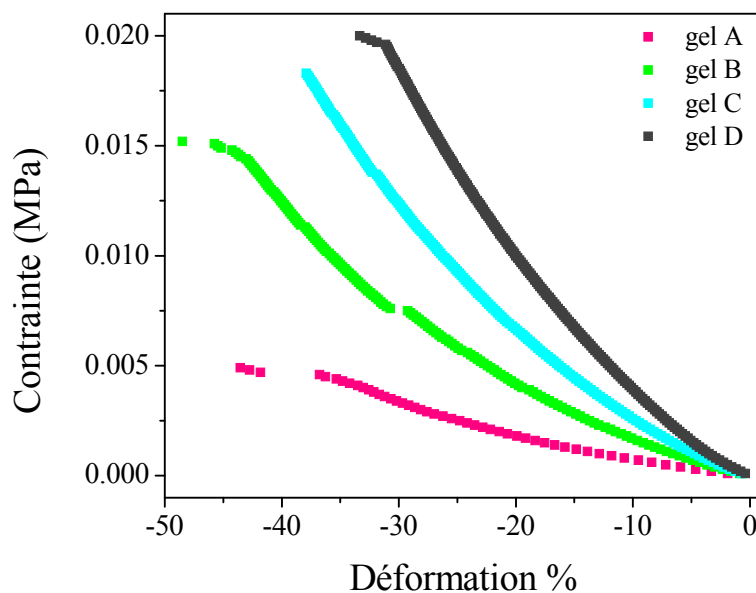
où  $m_s$  et  $m_d$  sont respectivement la masse à l'équilibre du gel totalement gonflé et la masse du gel sec. La masse du gel sec  $m_d$  est évaluée en séchant les gels après leur gonflement complet pour 48 heures au four à une température de 70°C. Les mesures sont répétées trois fois et la valeur moyenne en est déduite.

Dans le but de montrer la corrélation entre taux de gonflement et propriétés mécaniques des hydrogels, des échantillons en hydrogel de PAAM ayant des différent taux de gonflements sont testés en utilisant l'analyse mécanique dynamique « DMA: TA Instruments 2980 ».

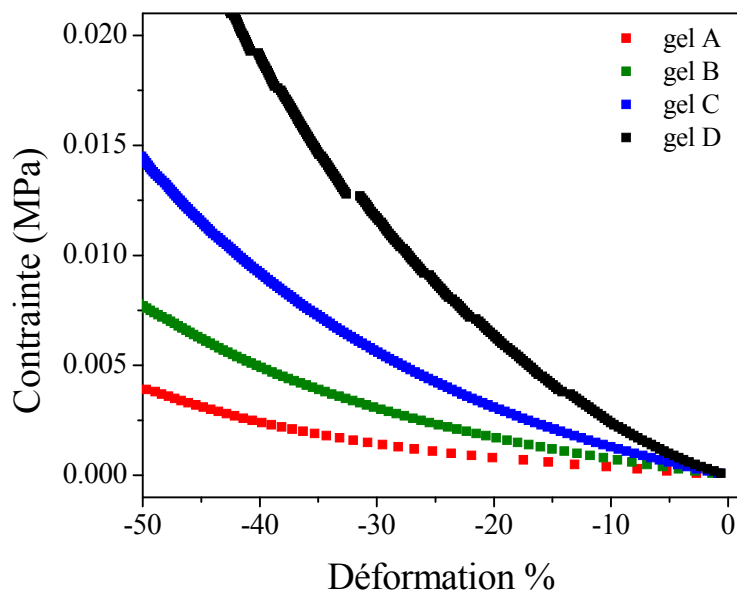
Le mode de compression est utilisé parce que les gels ne sont pas assez rigides pour être étirés. En plus les tests réalisés sans extraire les échantillons du milieu liquide dans lequel ils sont gonflés (Annexe 2) sont plus significatifs.

Des gels de longueur  $L=10\text{mm}$  de largeur  $l=10\text{mm}$  et d'épaisseur  $e=5\text{mm}$  sont placés à l'intérieur du porte-échantillons rempli par le liquide dans lequel les gels sont déjà gonflés pour éviter leur rétrécissement durant les mesures. La contrainte est tracée en fonction de la

déformation. La tangente à la courbe contrainte (déformation), pour les faibles déformations [0%, 5%] permet de déterminer la valeur du module d'Young de chaque échantillon. Les modules calculés sont présentés dans le Tableau 1.



**Figure 2.** Variation de la contrainte en fonction de la déformation pour des hydrogels possédant de différents taux de gonflement dans l'eau distillée



**Figure 3.** Variation de la contrainte en fonction de la déformation pour des hydrogels possédant différents taux de gonflement dans une solution physiologique.

**Tableau 1.** Modules d'Young calculés d'après les graphes des Figures 2 et 3.

<b>Composition des Gels (1ml AAM, 1µl APS, 1µl TEMED)</b>		<b>Taux de gonflement dans NaCl 0.9%</b>	<b>Module d'Young (KPa) <math>E_{NaCl}</math></b>	<b>Taux de gonflement dans l'eau</b>	<b>Module d'Young (KPa) <math>E_{water}</math></b>
<b>Gel A</b>	1µl BIS	131	4 ±0.99	1323	11 ±0.20
<b>Gel B</b>	4µl BIS	39	10 ±0.14	399	25 ±0.25
<b>Gel C</b>	10µl BIS	23	18 ±0.19	238	38 ±0.21
<b>Gel D</b>	40µl BIS	15	34 ±0.64	159	61 ±0.32

Que ce soit dans une solution physiologique ou dans l'eau distillée, le module d'Young diminue lorsque le taux de gonflement de l'hydrogel augmente, reflétant ainsi des propriétés mécaniques et des densités de réticulation plus faibles (référence: paragraphe IX chapitre 2 (II)).

### ***II. e. Les profils de température***

La polymérisation du polyacrylamide est une réaction exothermique. Le taux de dégagement de chaleur par le système peut être considéré comme proportionnel à la vitesse de polymérisation [1].

Suivre les variations de la température du milieu réactionnel en fonction du temps est une méthode directe et simple qui fournit des informations sur le temps du début de polymérisation et sa durée permettant ainsi une compréhension plus profonde du système réactionnel.

En plus, une mise en forme du gel résultant de la polymérisation de l'acrylamide doit être faite avant le début de la polymérisation. Puisque la viscosité du milieu réactionnel augmente considérablement dès que la polymérisation commence, le gel conserve sa forme tridimensionnelle qui ne peut être modifiée que par la rupture de ses liaisons chimiques, ce qui lui ferait perdre ses propriétés.

L'étude des effets des différents paramètres influençant la polymérisation du système sur les variations des profils de température, permettra de comprendre leur influence sur la dynamique de la polymérisation. Cette étape est indispensable pour la préparation des précurseurs utilisés dans le processus d'électrofilage au Chapitre 6.

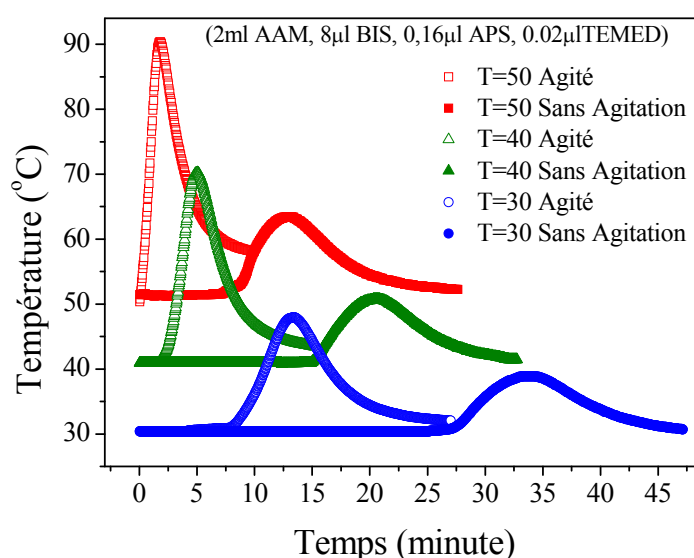
Les profils de températures sont enregistrés en utilisant le thermomètre Lutron TM-917 interfacé à l'ordinateur par un câble RS232. Les valeurs sont enregistrées en se servant du

logiciel Lutron 801 (Version 080117), une valeur de la température étant prise toutes les deux secondes.

Une sonde Pt 100 est utilisée pour les mesures de température sous pression atmosphérique de 1000 mbar et un thermocouple type K pour les mesures de la température sous vide. La sonde de température est placée au milieu de la solution de pré-gel, où la température est la plus haute due à l'exothermie de polymérisation, pour mieux l'évaluer loin des parois du récipient.

Les différentes solutions contenant le monomère et l'agent de réticulation, sont placées dans des bains et portées à différentes températures. Après stabilisation de la température, l'amorceur APS et le catalyseur TEMED sont ajoutés à la solution. Après l'addition de tous les composants, la solution de pré-gel est retirée du bain pour être agitée durant trois secondes à l'aide du Vortex Mixer VM300 et puis elle est réintroduite dans le bain. La température est suivie durant le temps de la polymérisation.

Le prélèvement de la solution du bain abaisse la température de la solution de pré-gel de 2°C environ, mais l'étape de l'agitation est nécessaire pour homogénéiser la solution. Sans l'agitation, le temps de diffusion de l'amorceur et de l'accélérateur serait lent et perturberait les mesures. Le graphe de la Figure 4 montre trois mesures faites à différentes températures ( $T = 50^{\circ}\text{C}$ ,  $T = 40^{\circ}\text{C}$ ,  $T = 30^{\circ}\text{C}$ ) avec et sans agitation de la solution.

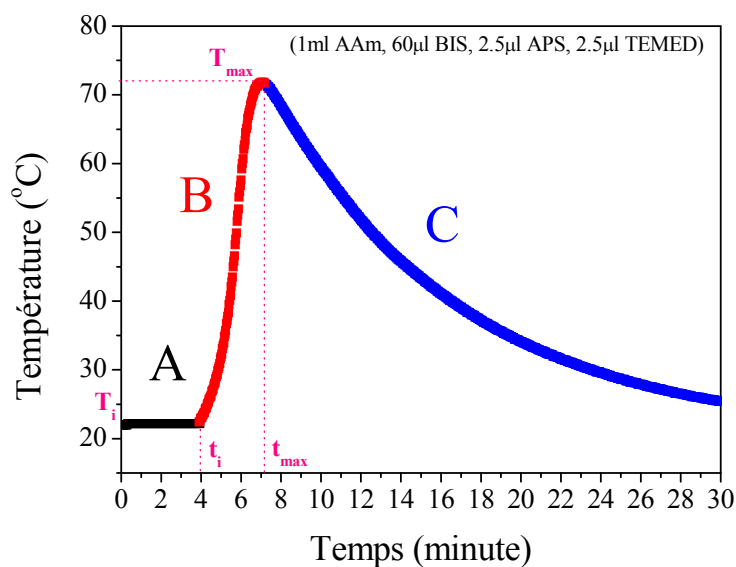


**Figure 4.** Variation de la température du milieu réactionnel en fonction du temps pour des solutions de pré-gel agitées et sans agitation.

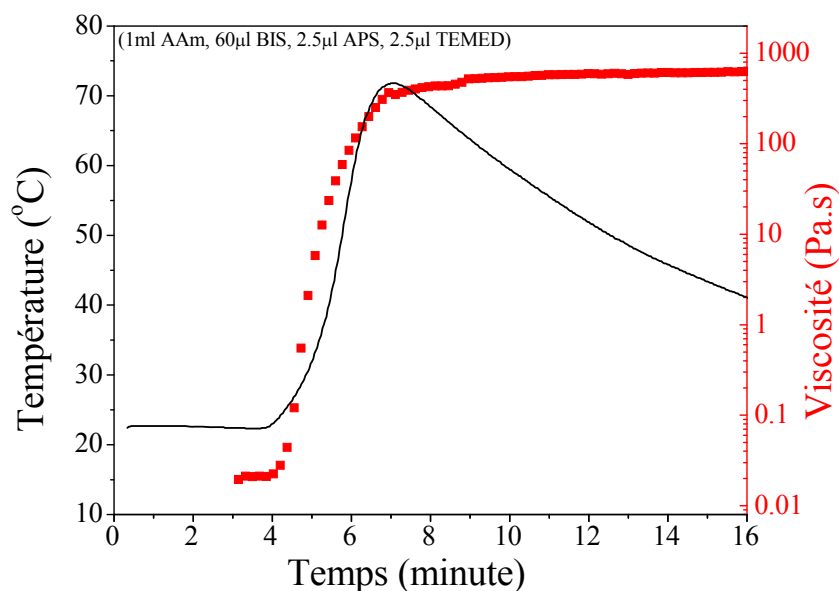
Pour les variations de la composition de la solution de pré-gel ainsi que pour toutes les autres préparations, les solutions sont agitées pendant trois secondes et sont conservées sous température ambiante.

*Allure de la variation de température du milieu réactionnel:*

Les variations du profil de température et de la viscosité du milieu réactionnel en fonction du temps sont présentées dans la Figure 5. La viscosité est mesurée par le rhéomètre « TA R2000 ».



(a)



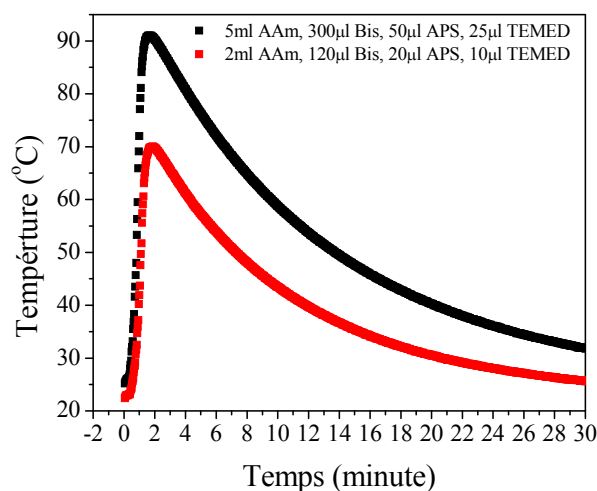
(b)

**Figure 5.** Variation (a) Température (b) Viscosité du milieu réactionnel en fonction du temps.

Le profil de la température peut être divisé en trois parties (Figure 5 (a)). La partie A ou ( $t < t_i$  et  $T = T_i$ ), la partie B ou ( $t_i < t < t_{max}$  et  $T_i < T < T_{max}$ ) et la partie C ou ( $t > t_{max}$  et  $T_{max} < T$ ).

- La partie A ne présente aucune variation de la température, c'est la phase d'induction, elle correspond à la consommation des inhibiteurs présents dans le milieu réactionnel.
- La partie B présente une augmentation de la température à partir de la valeur initiale  $T_i$  indiquant le début de la polymérisation. La température continue à augmenter jusqu'à un maximum  $T_{max}$ , indiquant la polymérisation des monomères qui sont dominants durant cette phase: c'est l'étape de formation des microgels. La viscosité du milieu réactionnel augmente simultanément avec la température jusqu'à atteindre un maximum au même instant (Figure 5 (b)). Le maximum indique qu'à ce stade commence la macrogélification.
- La partie C présente une chute de température après le maximum indiquant que la concentration en monomère devient faible et la concentration en chaînes dans le milieu réactionnel est alors dominante. En plus, la formation du macrogel, qui augmente la viscosité du milieu réactionnel, affecte la diffusion des espèces et limite en conséquence les réactions de propagation et de terminaison. Alors la vitesse de polymérisation décroît et la température commence à diminuer. Il faut noter que la polymérisation continue même après le retour à  $T_i$ , mais avec une vitesse très faible, entraînant un dégagement de chaleur très faible qui peut être dissipé avant sa détection.

Pour différentes quantités de gels ayant la même composition et polymérisés sous les mêmes conditions expérimentales, la polymérisation commence au même instant et la durée de polymérisation est constante. Seule la quantité de chaleur qui est dégagée par le système varie (Figure 6) ce qui explique le refroidissement plus rapide de la quantité de gel la plus faible. Pour les mesures ultérieures nous utilisons pour toutes les mesures la même quantité égale à 2ml.

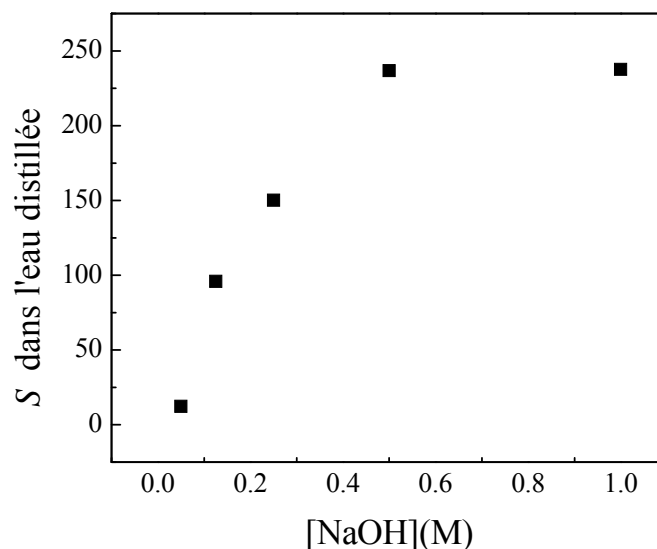


**Figure 6.** Variation de la température du milieu réactionnel en fonction du temps pour deux quantités de solutions de pré-gel différentes.

### III. Taux d'hydrolyse

Le taux d'hydrolyse est évalué en hydrolysant des gels de PAAM dans des solutions d'hydroxyde de sodium de différentes molarités.

Après polymérisation complète, les gels (1ml AAM, 30 $\mu$ l Bis, 5 $\mu$ l APS, 2.5 $\mu$ l TEMED) sont hydrolysés durant 2 heures dans 40ml de NaOH de différentes molarités puis totalement hydratés. Le taux de gonflement est illustré dans la Figure 7.



**Figure 7.** Taux de gonflement des gels de PAAM à des taux d'hydrolyse différents.

L'hydrolyse des groupes amides du gel de PAAM, par la solution basique, crée des groupes carboxylates, hydrophiles, au niveau de la matrice polymère. En augmentant la concentration de la solution basique, le taux d'hydrolyse du gel (ou bien le degré d'ionisation) de la matrice polymère augmente.

Le réseau macromoléculaire devient alors plus chargé, le nombre des contre ions à l'intérieur du gel augmente et l'hydrophilicité du gel augmente. Par suite, le taux de gonflement du gel, qui est relié à son degré d'ionisation, augmente aussi, jusqu'à atteindre un point de saturation (NaOH 0.5M) où tous les groupements amide sont hydrolysés. A ce stade le gel est dit totalement hydrolysé.

La théorie de Flory pour des polyélectrolytes gonflés à l'équilibre relie le taux de gonflement

$S$  au nombre de molécules ionisées par segment  $\frac{N}{A}$  (référence: paragraphe IX chapitre 2 (II)):

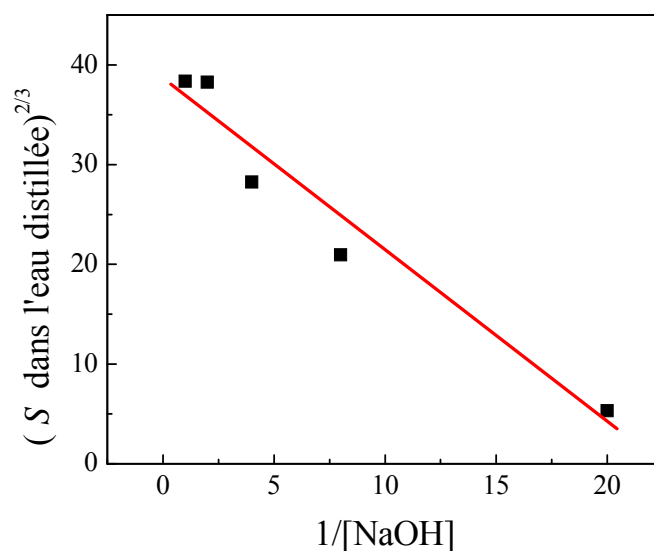
$$S_{equ}^{\frac{2}{3}} \cong \frac{N}{A} \frac{M_c}{v_c \rho} \left( 1 - 2 \frac{M_c}{M} \right)^{-1} \quad (1)$$

avec  $N$ ,  $v_c$ , et  $M_c$  désignant respectivement le nombre de monomères, le volume molaire et la masse molaire moyenne d'un segment entre deux points de réticulations,  $\rho$  est la densité du polymère, et  $A$  est le nombre de monomère entre deux charges.

En supposant que le nombre de molécules ionisées soit proportionnel à la concentration de la solution basique dans laquelle les gels sont hydrolysés, alors:

$$[\text{NaOH}] \sim \frac{1}{A} \quad (2)$$

Les autres paramètres (eq.1) étant constants, puisque le taux d'ionisation varie pour des gels polymérisés sous les mêmes conditions expérimentales, la relation entre  $\frac{1}{[\text{NaOH}]}$  et  $S_{equ}^{\frac{2}{3}}$  doit être linéaire, ce qui est effectivement vérifié dans le graphe de la Figure 8.



**Figure 8.** Variation du taux de gonflement à la puissance 2/3 en fonction de l'inverse de la concentration de la solution ionisante.

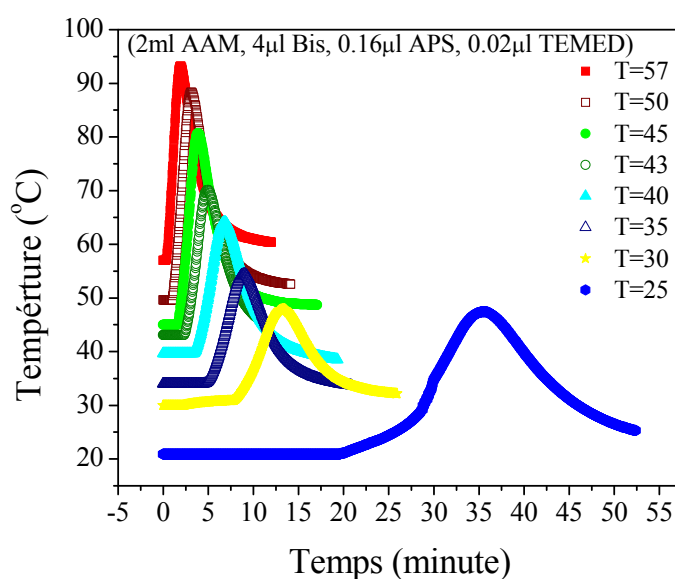
Dans ce qui suit tous les gels seront totalement hydrolysés dans un excès de NaOH 1M.



#### IV. Effet de la température sur la polymérisation

Les profils de températures sont enregistrés en fonction du temps pour différentes températures des solutions de pré-gels composées de (2ml AAM, 8 $\mu$ l BIS, 0,16 $\mu$ l APS, 0,02 $\mu$ l TEMED) l'APS et le TEMED sont utilisés en de faibles quantités afin de retarder la polymérisation pour pouvoir détecter l'effet de la température.

La température a un effet direct sur la dynamique de polymérisation. Quand la température du système réactionnel augmente, la polymérisation commence plus vite et se produit dans des durées plus courtes (Figure 9).



**Figure 9.** Variation de la température du milieu réactionnel en fonction du temps pour des solutions pré-gel polymérisées à différentes températures.

Le raccourcissement de la période d'induction et l'augmentation de la vitesse de la réaction de polymérisation sont dus à deux effets:

- la solubilité de l'oxygène dans le milieu réactionnel qui diminue avec l'augmentation de la température [2],
- le taux de décomposition de l'amorceur qui augmente avec la température et augmente ainsi la concentration des radicaux libres dans le milieu réactionnel qui consomme ainsi les inhibiteurs plus rapidement [2-3].

La polymérisation commence à 20 minutes pour une température ambiante  $T=20^{\circ}\text{C}$ , tandis qu'elle commence immédiatement pour des températures élevées  $T=57^{\circ}\text{C}$ .

Kara et al [3] ont mesuré l'intensité lumineuse transmise  $I_{tr}$  durant la polymérisation de l'acrylamide à des différentes températures entre  $25^{\circ}\text{C}$  et  $50^{\circ}\text{C}$ . Ils ont remarqué une relation

entre le nombre et la taille des microgels formés durant la polymérisation et la température du milieu réactionnel. Le nombre de microgels augmente tandis que leur taille diminue avec l'augmentation de la température. Il en résulte une diminution des temps de polymérisation due à l'existence d'un plus grand nombre de chaînes qui se propagent dans le milieu et qui consomment plus vite les monomères.

Dans le Tableau 2 nous présentons le temps de début de la polymérisation et le temps correspondant au maximum de dégagement de chaleur par le système.

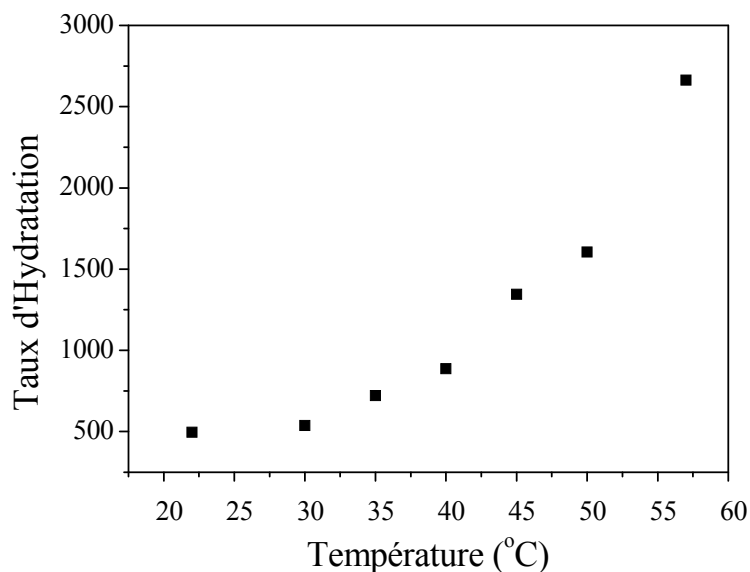
**Tableau 2.** Temps du début de la polymérisation et du maximum de température pour des températures différentes.

Température du milieu réactionnel (°C)	Début de la polymérisation $t_i$ (minutes)	Maximum de chaleur dégagée $t_{Max}$ (minutes)	$t_M - t_i$
20	20.5	35.3	14.8
30	8	13.4	5.4
35	5.3	8.9	3.6
40	3.8	6.8	3
43	2.5	4.9	2.4
45	1.45	3.8	2.35
50	1.3	3.2	1.9
57	0.3	1.9	1.6

Les gels polymérisés à des températures vérifient la règle d'or, disant que la vitesse d'une transformation chimique augmente d'un facteur de deux environ lorsque la température augmente de 10 degrés.

Le taux d'hydratation à l'équilibre des gels résultant après leur hydrolyse complète est présenté dans le graphe de la Figure 10.

L'augmentation de la température a un effet direct sur les propriétés du gel résultant. Les gels polymérisés à des températures plus élevées possèdent un taux de gonflement plus élevé et par suite des propriétés mécaniques plus faibles. Les hydrogels résultants de la polymérisation à des températures élevées ( $T > 50$ ) sont mous et ne maintiennent pas leur forme tridimensionnelle.



**Figure 10.** Taux d'hydratation des hydrogels polymérisés à des températures différentes.

Ozmen et al [4] ont étudié la taille des pores des gels résultants de la polymérisation de l'acrylamide dans l'eau et le diméthyl sulfoxyde à des températures différentes. Ils ont remarqué une augmentation de la taille des pores avec la température du système. Ce qui explique les taux de gonflement élevés des gels polymérisés à des températures élevées où les pores jouent le rôle de réservoirs d'eau.

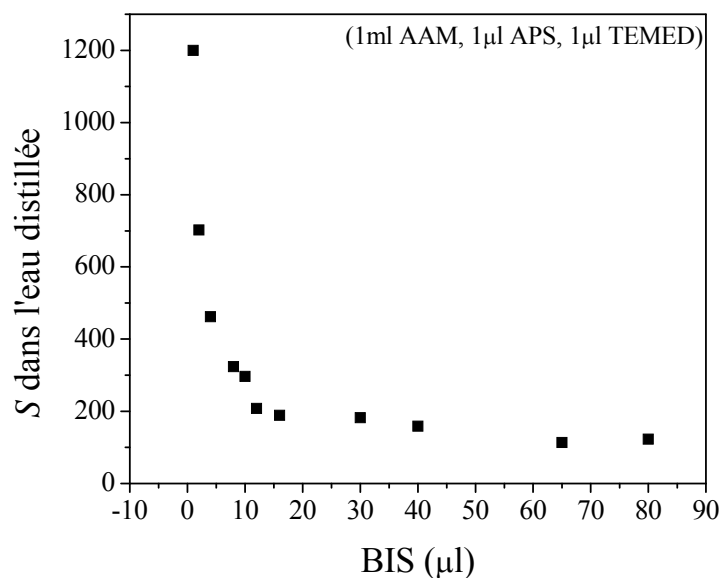
## V. Effet des concentrations de la solution de pré-gel sur la polymérisation

### V. a. Effet de la concentration en agent de réticulation

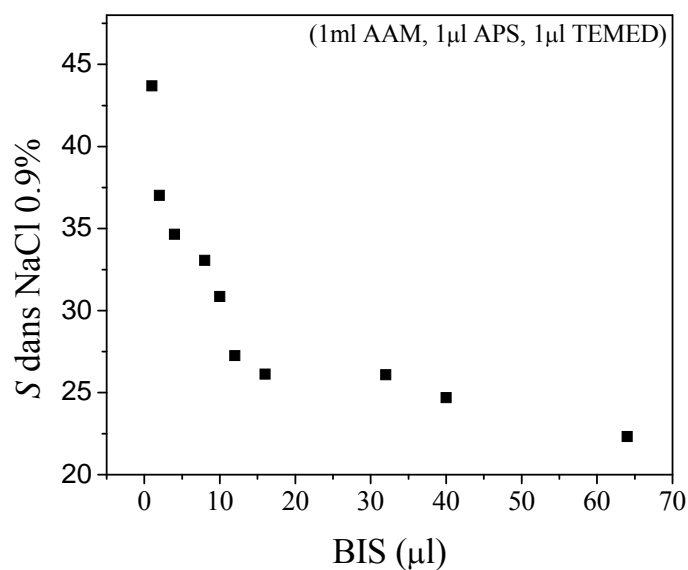
L'effet de la concentration en agent de réticulation est évalué en polymérisant différentes solutions de pré-gels (1ml AAM, 1 $\mu$ l APS, 1 $\mu$ l TEMED) avec différentes concentrations en BIS.

La variation de la concentration en agent de réticulation n'a pas un effet sur la dynamique de la polymérisation puisque l'agent de réticulation est utilisé en de faibles concentrations par comparaison à la concentration en monomères.

L'étude du taux de gonflement montre qu'en augmentant la concentration de l'agent de réticulation dans la solution de pré-gel le taux de gonflement diminue que ce soit dans l'eau distillée ou bien dans une solution physiologique (Figure 11, 12).



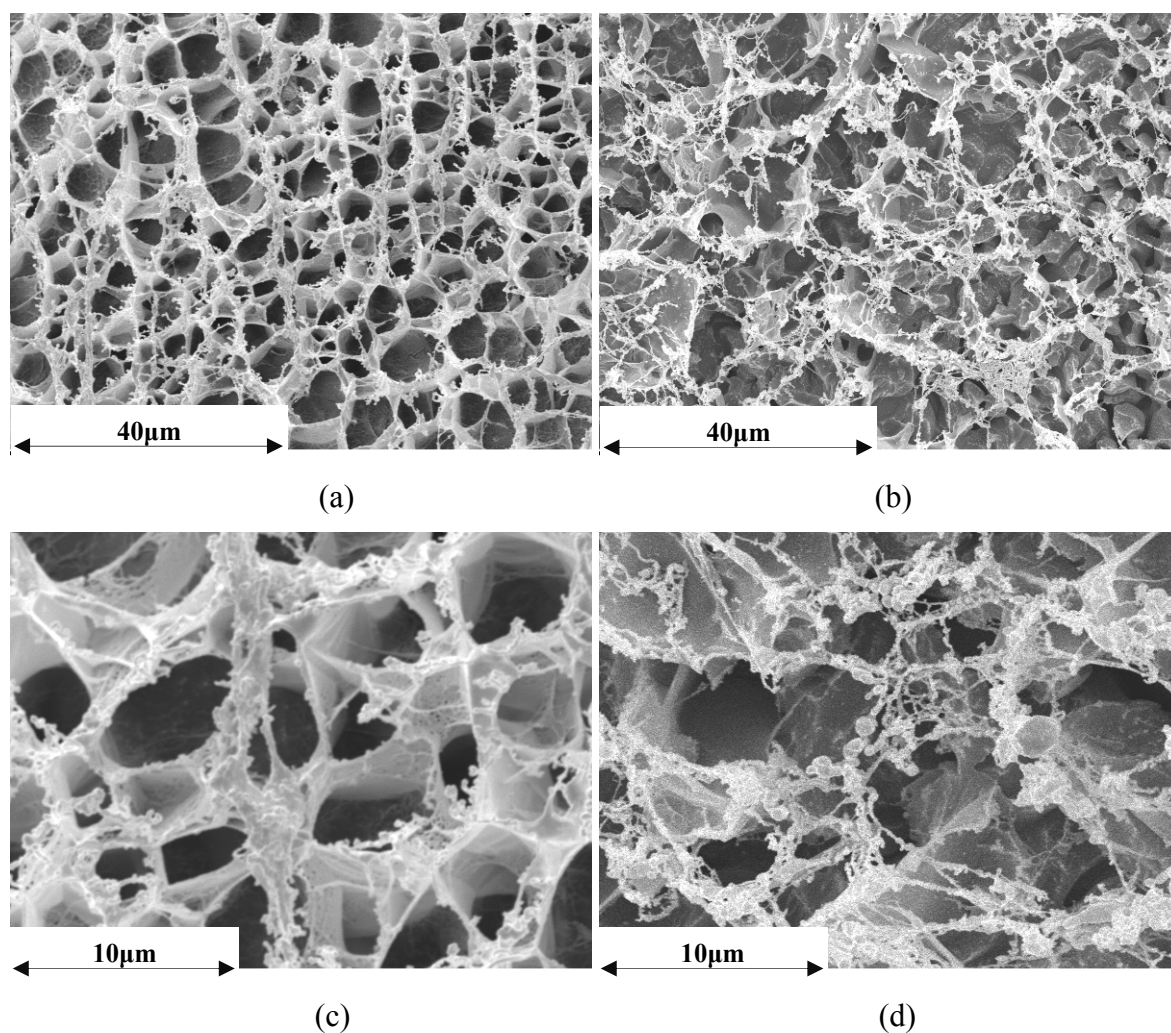
**Figure 11.** Variation du taux de gonflement dans l'eau distillée des gels de PAAM en fonction de la concentration en agent de réticulation BIS.



**Figure 12.** Variation du taux de gonflement dans une solution physiologique des gels de PAAM en fonction de la concentration en agent de réticulation BIS.

Les photos de microscopie électronique de deux gels contenant 4 $\mu$ l BIS et 20 $\mu$ l BIS (Figure 13) montrent une structure plus réticulée pour les gels contenant une plus grande concentration de BIS avec un volume de pores plus faible.

D'ailleurs la diminution du taux de gonflement avec l'augmentation de la concentration du BIS (Figure 10) reflète l'augmentation la densité de réticulation du réseau macromoléculaire.



**Figure 13.** Photos MEB des hydrogels hydratés contenant (a) (c) 4µl BIS et (b) (d) 20µl BIS polymérisés sous 10mbar.

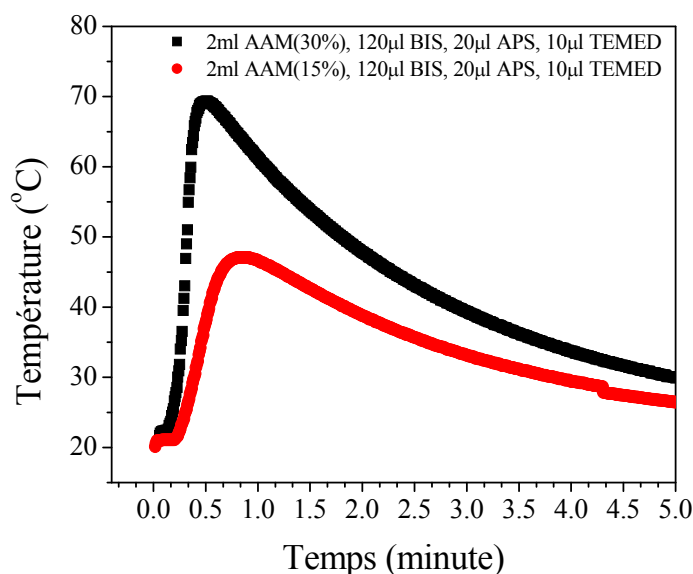
Kara et al ont mesuré l'intensité transmise  $I_{tr}$  durant le processus de gélation de l'acrylamide à différentes concentrations en BIS. Ils ont remarqué que pour une température donnée, les échantillons contenant plus de BIS produisent des particules de microgel de plus grande taille. Le nombre des chaînes en propagation étant le même, la concentration des agents pontants dans les chaînes va augmenter et les chaînes en croissance ont alors une plus grande probabilité d'être connectées entre elles.

#### ***V.b. Effet de la concentration en monomère***

L'effet de la concentration en monomère est évalué en polymérisant différentes solutions de pré-gels avec différentes concentrations en AAM.

Les profils de températures enregistrés pour deux solutions de pré-gel contenant différentes concentrations en monomères montrent que lorsque la concentration en AAM diminue (Figure 14):

- la libération de chaleur diminue due à une plus faible quantité de réactifs réagissant,
- la polymérisation commence au même instant,
- le maximum de température est atteint après 22 secondes à partir du début de la réaction de polymérisation pour le gel ayant une concentration de 15% en monomère tandis qu'il est atteint en 39 secondes pour le gel ayant une concentration de 30% en monomère.



**Figure 14.** Variation de la température du milieu réactionnel en fonction du temps pour des solutions de pré-gel à différentes concentrations en monomère AAM.

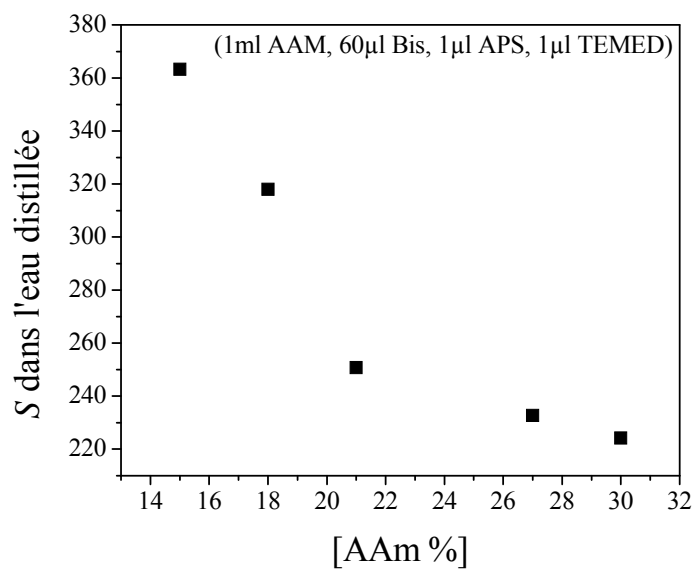
Le temps nécessaire pour la polymérisation est quasiment égal pour les deux solutions même si la concentration en monomère est le double dans celle de 30%, ce qui vérifie la loi de vitesse de la polymérisation disant que la concentration en monomère  $[M]$  est proportionnelle à la vitesse de polymérisation. La vitesse de polymérisation augmente proportionnellement à la concentration en monomère.

$$v_{pol} = k_p \left( \frac{fk_d[A]}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [M] \quad (3)$$

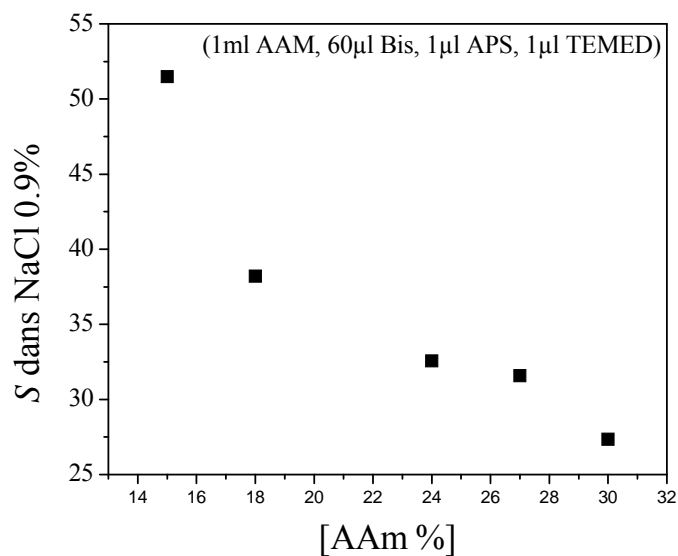
où  $k_p$  représente la constante de vitesse,  $f$  l'efficacité de l'amorceur,  $[A]$  la concentration en amorceur et  $[M]$  la concentration en monomère.

La macrogelification ( $T = T_{\max}$ ) de la solution contenant un plus grand nombre d'AAM est atteinte plus rapidement puisque les microgels seront plus proches les uns des autres dans les milieux plus concentrés.

L'étude du taux de gonflement montre qu'en diminuant la concentration du monomère acrylamide, le taux de gonflement des gels résultants augmente que ce soit dans l'eau distillée ou bien dans une solution physiologique (Figure 15, 16).

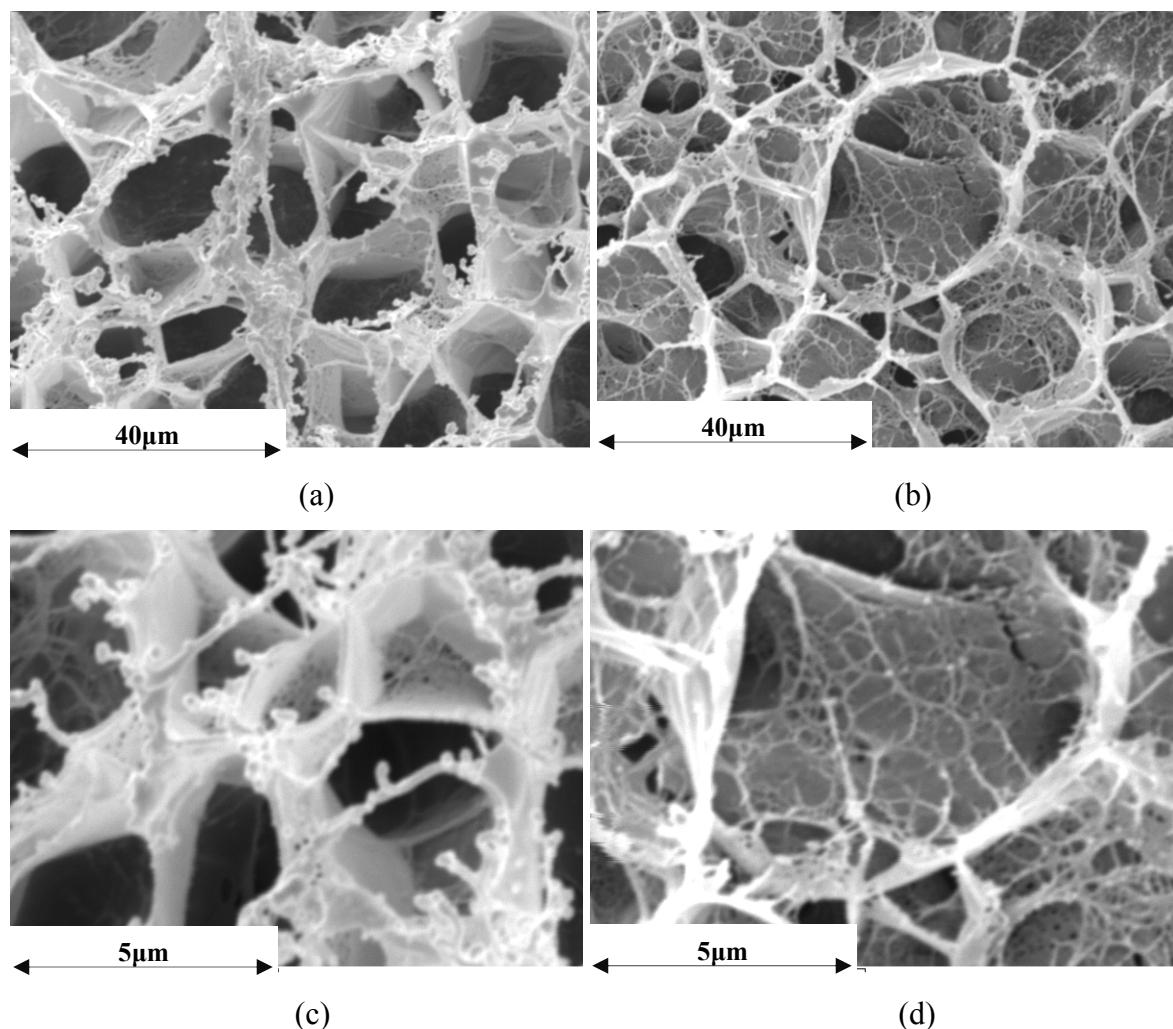


**Figure 15.** Variation du taux de gonflement dans l'eau distillée des gels de PAAM en fonction de la concentration en monomère acrylamide.



**Figure 16.** Variation du taux de gonflement dans une solution physiologique des gels de PAAM en fonction de la concentration en monomère acrylamide.

Les photos de microscopie électronique des deux gels à 30% en AAM et à 15% en AAM montrent une structure de murs «walls» plus dense pour les gels contenant une plus grande concentration de monomères (Figure 17).



**Figure 17.** Photos MEB des hydrogels hydratés contenant (a) (c) 30% d'AAM (b) (d) 15% d'AAM polymérisés sous 10 mbar.

Dans les milieux dilués, la distribution des chaînes sera plus grande (ou les chaînes sont plus éloignées), alors la probabilité qu'une chaîne rencontre une autre chaîne en un point d'interception est plus faible, en plus les chaînes seront plus courtes.

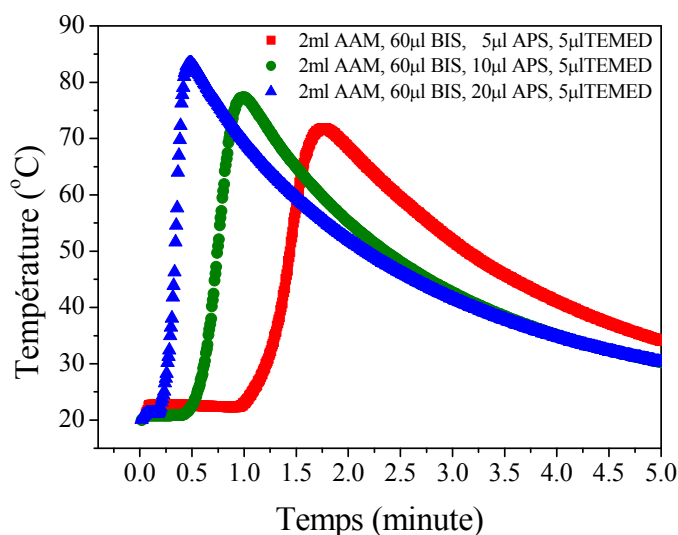
Dans les milieux concentrés, la distance entre les chaînes sera plus faible, et la longueur des chaînes sera plus importante alors la réticulation intramoléculaire est plus importante. Elle augmente alors localement la densité de réticulation et augmente la taille de la pelote moléculaire, d'où la formation de murs plus denses et un volume des pores plus petit.



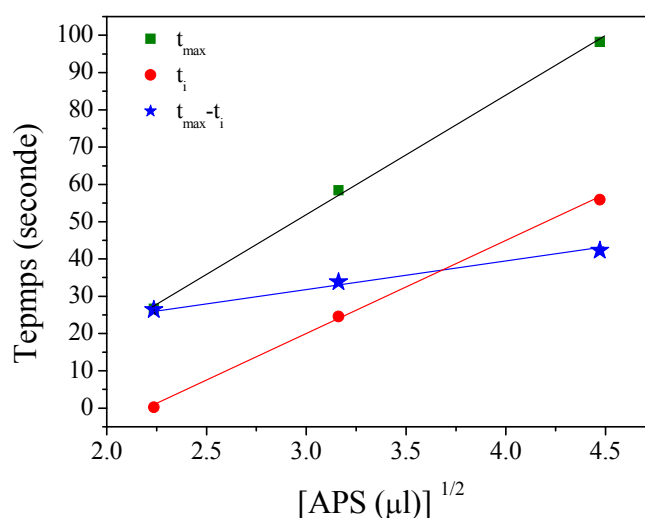
### V. c. Effet de la concentration en amorceur et en catalyseur

L'effet de la concentration en amorceur et en catalyseur est évalué en polymérisant différentes solutions de pré-gels avec différentes concentrations en APS et TEMED. Les profils de températures enregistrés pour trois solutions de pré-gel contenant différentes concentrations en amorceurs montrent (Figure 18), que lorsque la concentration en APS augmente:

- la phase d'induction devient plus courte,
- le temps nécessaire pour atteindre la phase de macrogélification est proportionnel à la racine carrée de la concentration en monomère (Figure 19) ce qui est en accord avec la loi de vitesse de la polymérisation (eq.3)

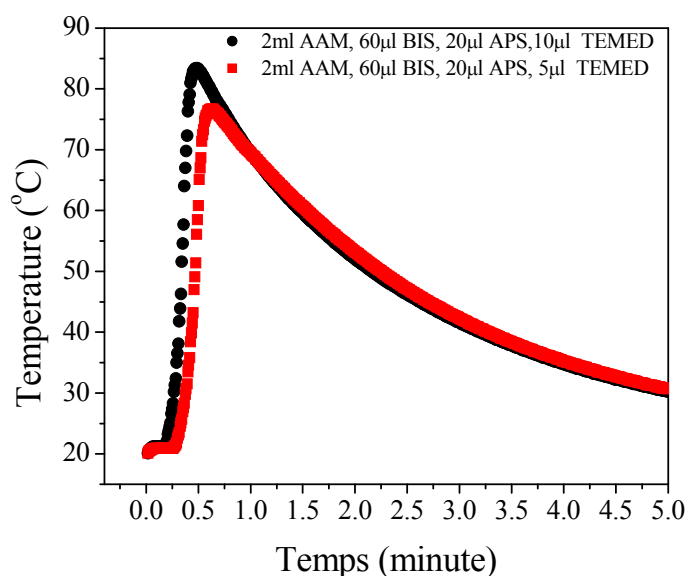


**Figure 18.** Variation de la température du milieu réactionnel en fonction du temps pour des solutions de pré-gel à différentes concentrations en amorceur APS.



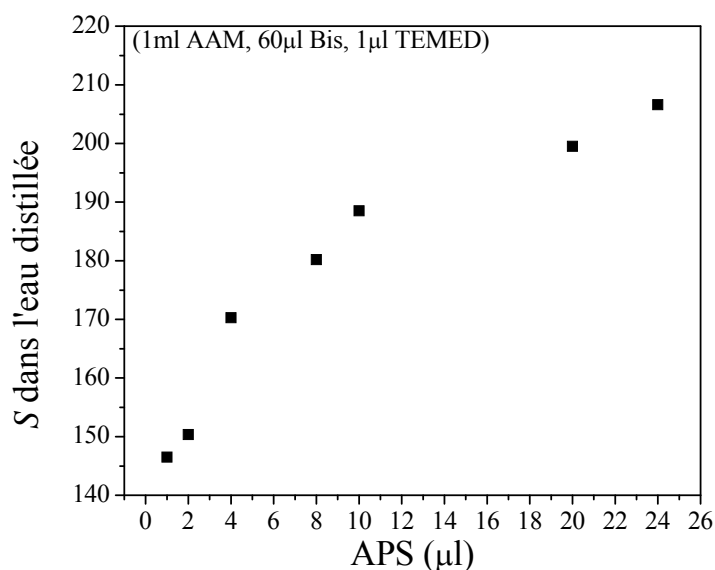
**Figure 19.** Variation de  $t_i$  et  $t_{max}$  en fonction de la racine carrée de la concentration en APS.

L'augmentation de la concentration en catalyseur (Figure 20) diminue la durée de la phase d'induction et augmente la vitesse de la polymérisation.

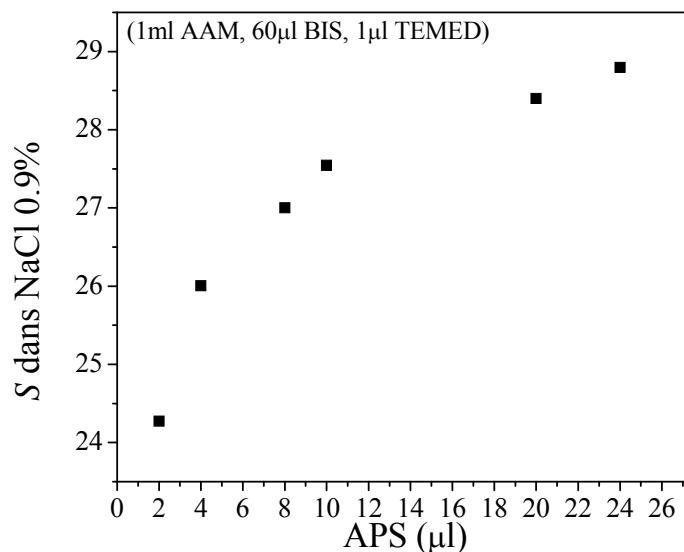


**Figure 20.** Variation de la température du milieu réactionnel en fonction du temps pour des solutions de pré-gel à différentes concentrations en catalyseur TEMED.

Les taux de gonflement dans l'eau distillée et dans une solution physiologique des hydrogels polymérisés avec différentes concentrations en amorceur et en catalyseur sont évalués (Figures 18, 19, 20, 21).

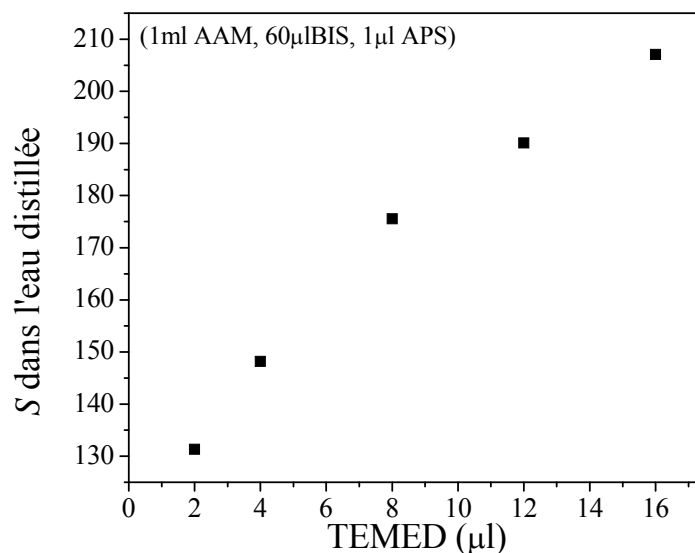


**Figure 21.** Variation du taux de gonflement dans l'eau distillée des gels de PAAM en fonction de la concentration en amorceur APS.

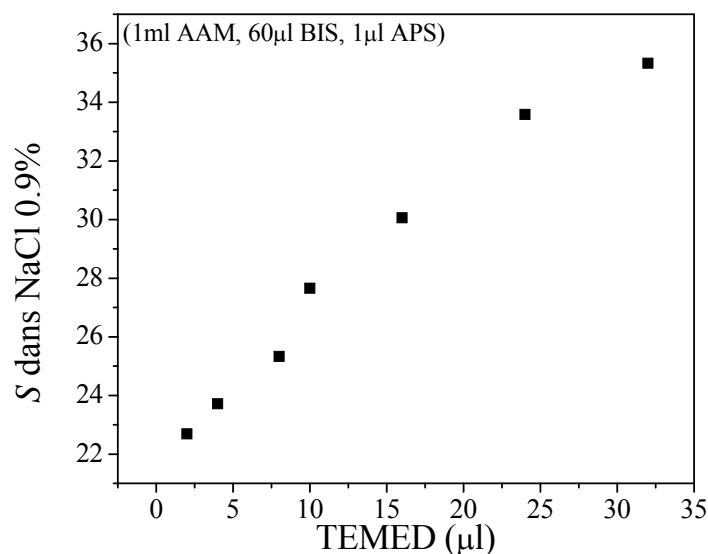


**Figure 22.** Variation du taux de gonflement dans une solution physiologique des gels de PAAM en fonction de la concentration en amorceur APS.

En augmentant la concentration de l'amorceur AP ou bien de l'catalyseur TEMED le taux de gonflement augmente jusqu'à arriver à un moment où l'hydrogel devient très mou. En augmentant de plus cette concentration, le gel perd sa structure tridimensionnelle et fini par se dissoudre.



**Figure 23.** Variation du taux de gonflement dans l'eau distillée des gels de PAAM en fonction de la concentration en catalyseur TEMED.



**Figure 24.** Variation du taux de gonflement dans une solution physiologique des gels de PAAM en fonction de la concentration en catalyseur TEMED.

Le groupe amorceur/catalyseur génère des radicaux libres qui permettent la polymérisation. Le taux de polymérisation dépend de la concentration de ces deux composants, mais d'une manière primordiale, les propriétés du gel résultant dépendent de leurs concentrations.

L'accroissement des concentrations en APS et en TEMED augmente alors le nombre des chaînes en propagation et donc de la vitesse de la polymérisation (eq. 3). La longueur cinétique des chaînes macromoléculaires est inversement proportionnelle à la vitesse de polymérisation et le résultat sera la formation d'un plus grand nombre de chaînes mais de faible longueur.

Insérer le même nombre d'agent de réticulation dans un nombre plus faible de chaînes assure une densité de réticulation plus importante entre les chaînes et diminue la concentration des chaînes pendantes dans le réseau macromoléculaire.

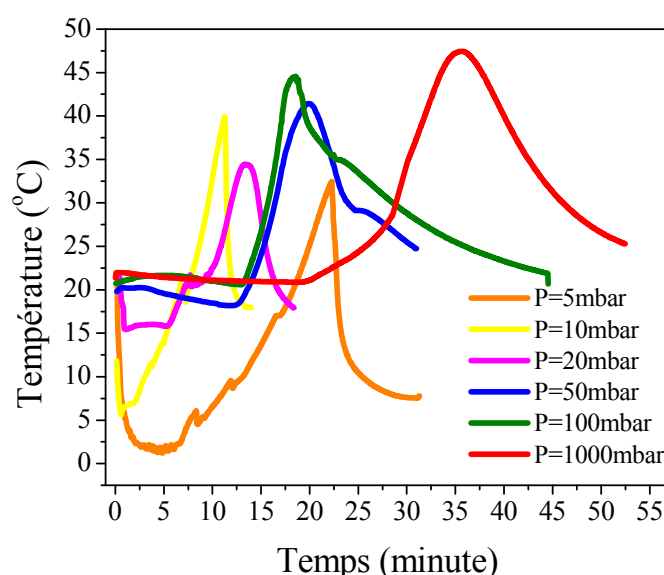
L'augmentation de la concentration en amorceur catalyseur (APS et TEMED) a donc plusieurs conséquences comme la diminution de la longueur moyenne des chaînes polymère, l'augmentation de la turbidité de gel et la diminution de son élasticité. Dans des cas extrêmes, des concentrations excessives de ces deux peuvent produire une solution de gel avec de courtes chaînes de polymère qui restent en solution et la seule indication qu'une réaction a eu lieu serait une augmentation de la viscosité du milieu réactionnel.

Cependant, des concentrations faibles en amorceur-catalyseur signifient également une polymérisation plus lente ce qui permet d'augmenter l'effet inhibiteur de l'oxygène. La

stratégie la plus facile sera donc d'utiliser une faible quantité en amorceur et en catalyseur et d'effectuer la polymérisation sous vide pour éliminer l'effet inhibiteur de l'oxygène.

## VI. Polymérisation sous vide

Les gels (2ml AAM, 8 $\mu$ l BIS, 0.16 $\mu$ l APS, 0.02 $\mu$ l TEMED) sont polymérisés sous différentes pressions. Nous n'avons pas pu varier les valeurs des pressions entre 1000mbar et 100mbar en raison de la difficulté à maintenir une valeur constante de la pression tout au long du temps de polymérisation. Les profils de températures sont présentés dans le graphique de la Figure 25 et le taux de gonflement des hydrogels résultants est présenté dans la Figure 26.



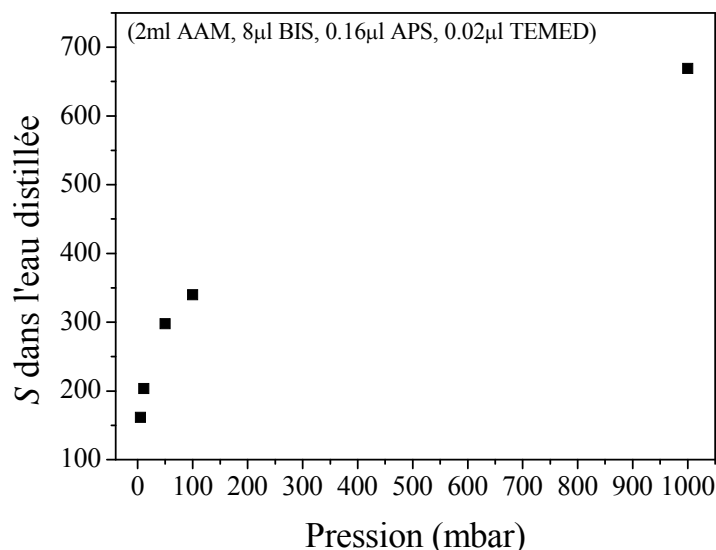
**Figure 25.** Variation de la température du milieu réactionnel en fonction du temps pour des solutions pré-gel polymérisées sous différentes pressions.

La diminution de la pression a deux effets, elle élimine l'oxygène qui joue un rôle inhibiteur ce qui réduit le temps de la phase d'induction et elle diminue la température du milieu réactionnel ce qui ralentit la vitesse de la polymérisation.

Lorsque la pression diminue, la polymérisation commence plus vite. Le vide élimine l'oxygène contenu dans la solution de pré-gel et par conséquent la phase d'induction devient plus courte.

La polymérisation du gel sous 10mbar commence immédiatement. La corrélation entre les deux effets; élimination de l'oxygène et température, est révélée en comparant les deux gels polymérisés sous 10mbar et 5mbar. Apparemment la polymérisation du gel sous 5mbar

commence plus tard que celle produite sous 10mbar. Il faut noter que le refroidissement continu du système sous l'effet du vide ralentit la décomposition de l'amorceur d'une part et peut aussi empêcher l'enregistrement des variations de la température du système au début de la polymérisation ou le dégagement de chaleur est encore faible



**Figure 26.** Variation du taux de gonflement dans l'eau distillée des gels de PAAM polymérisés sous différentes pressions.

Le taux de gonflement des hydrogels diminue avec la pression ce qui montre une densité de réticulation plus importante pour les gels polymérisés sous vide. Les hydrogels ayant la même composition que celle de la solution pré-gel reflètent alors une plus grande efficacité de réticulation « effective crosslinking density ».

## VII. Conclusion

Bien qu'elle soit une méthode simple, la polymérisation radicalaire libre du polyacrylamide est très sensible aux variations des différents paramètres comme la composition du gel, la température et la présence de l'oxygène atmosphérique. Ces paramètres ont une influence directe sur la dynamique de la polymérisation et par la suite sur les propriétés de l'hydrogel résultant. Nous résumons dans le Tableau 3 ces effets.

**Tableau 3.** Effets des différents paramètres sur la dynamique de la polymérisation et sur le taux d'hydratation.

Paramètre	Début de la polymérisation $t_i$ ou Durée de la phase d'induction		Temps pour atteindre $t_{max}$	Vitesse de la polymérisation	Taux de Gonflement
Température	↑	↓	↓	↑	↑
Monomère	↑	~	~	↑	↓
BIS	↑	~	~	~	↓
AP	↑	↓	↓	↑	↑
TEMED	↑	↓	↓	↑	↑
Pression	↑	↓ puis ↑ due a la diminution de la température	~	~	↑

**Références:**

- [1] K. Kirshore, V. Bhanu, *Effect of oxygen on the polymerization of acrylamide*, Journal of polymer sciences polymer chemistry **26** (1988) 2831-2833.
- [2] D. Benda, J. Snuparek, V. Cermak, *Oxygen inhibition and the influence of pH on the inverse emulsion polymerization of the acrylic monomers*, European polymer journal **37** (2001) 1247-1253.
- [3] S. Kara, Ö. Pekcan, *Real time monitoring of temperature variation and optical transmission during gelation of acrylamide (AAm) at various crosslinker contents*, Composite interfaces **11** (2004) 67-82.
- [4] M. Ozmen, M. Dinu, O. Okay, *Preparation of macroporous poly(acrylamide) hydrogels in DMSO/water mixture at subzero temperatures*, Polymer bulletin **60** (2008) 169-180.

## Chapitre 4

---

### *Electroactivité et Mode de Fonctionnement*

I. Introduction

II. Electroactivité

III. Caractéristiques électriques du mouvement

IV. Mode de fonctionnement

*IV. a. Etude qualitative: nouvelle méthode de caractérisation de la distribution du pH  
à l'intérieur de l'actuateur en hydrogel*

*IV. b. Etude quantitative: stimulation chimique*

*IV. c. Interprétation du mode de fonctionnement*

V. Conclusion

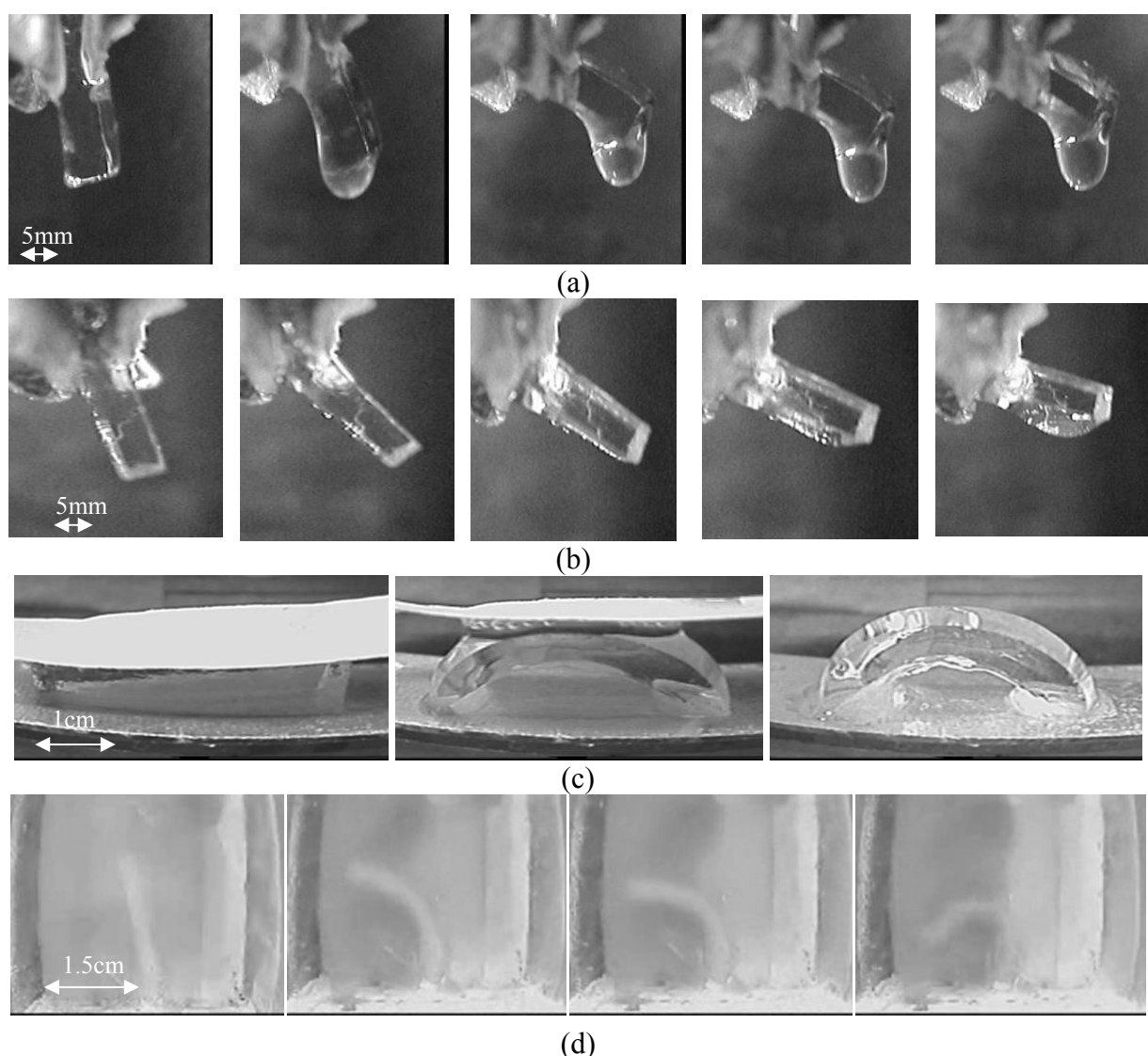


## I. Introduction

Cette partie présente une étude de l'électroactivité de l'hydrogel de PAAM complètement hydrolysé. Les caractéristiques électriques de son mouvement sont étudiées, une nouvelle méthode de caractérisation, peu coûteuse, est développée pour la mise en évidence du principe de son actionnement et son mode de fonctionnement basé sur la diffusion des ions hydroxydes et hydronium est expliqué.

## II. Electroactivité

Après hydratation, lorsqu'une tension est appliquée aux bornes d'un actuateur en gel, il subit une courbure orientée par le sens du champ électrique appliqué.



**Figure 1.** Recourbement des actuateurs en hydrogel de PAAM sous contrainte par un champ électrique externe, (a) actuateur avec un taux de gonflement élevé (b) actuateur possédant un taux de gonflement faible, travaillant dans l'air, électrodes appliquées aux bouts du gel (c) actuateur travaillant dans l'air, électrodes appliquées tout au long des deux extrémités du gel (d) actuateur travaillant dans une solution physiologique.

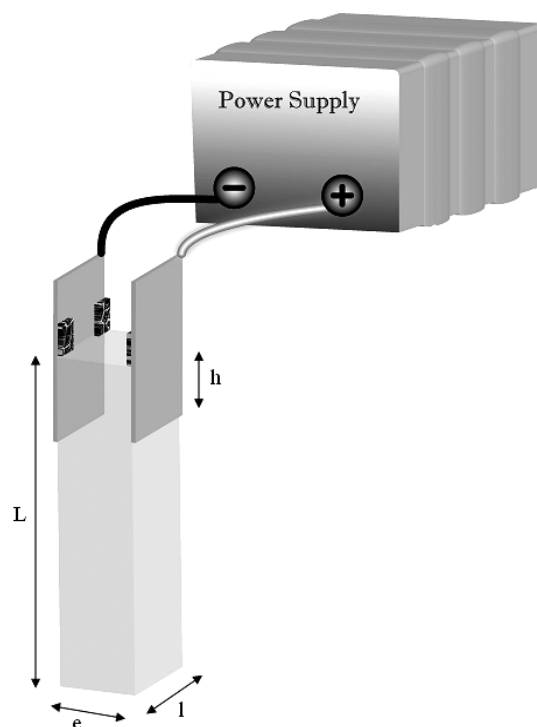
Le mouvement est réversible, il suffit de changer le sens de la polarisation. L'actuateur se déplace alors vers l'électrode positive que ce soit dans l'air ou bien dans une solution physiologique (Figure 1).

Dans certains cas, où l'actuateur provient d'un hydrogel ayant un taux d'hydratation élevé il se produit une expulsion de l'eau en dehors de la matrice gel (Figure 1 (a)), effet appelé syneresis dont l'origine est expliqué dans le paragraphe IV.

### III. Caractéristiques électriques du mouvement

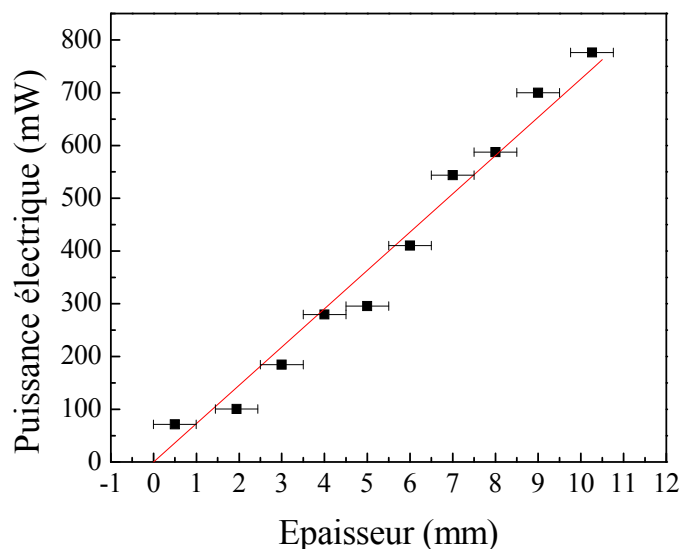
Afin de comprendre l'effet de la force qui provoque le mouvement du gel sur sa réponse, une série de tests électriques a été faite. Les gels utilisés dans les études qui suivent sont constitués de (1ml AAM, 60 $\mu$ l BIS, 10 $\mu$ l APS, 5 $\mu$ l TEMED) après polymérisation complète. Ils sont totalement hydrolysés et hydratés.

La tension d'activation est évaluée en fonction de l'épaisseur de l'actuateur. La tension d'activation est définie comme étant la tension à partir de laquelle la position, du bout libre de l'actuateur, change dans un délai de fonctionnement inférieur à une seconde. Notons que pour des faibles tensions, le temps de réponse sera supérieur à une seconde voire quelques minutes. Des actuateurs de longueur  $L = 20\text{mm}$ , de largeur  $l = 10\text{mm}$  et de différentes épaisseurs ( $e = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10\text{mm}$ ) sont étudiés pour  $h = 7\text{mm}$  (Figure 2), les électrodes utilisées sont en Aluminium.



**Figure 2.** Représentation schématique de l'actuateur exposé à une tension  $V$ .

La tension d'activation et le courant qui traverse l'actuateur au même instant sont enregistrés. Puisqu'il est plus significatif de parler en termes de puissance, nous obtenons ainsi la puissance nécessaire à la mise en action de chacun des actuateurs. Les résultats sont illustrés dans le graphe (Figure 3).



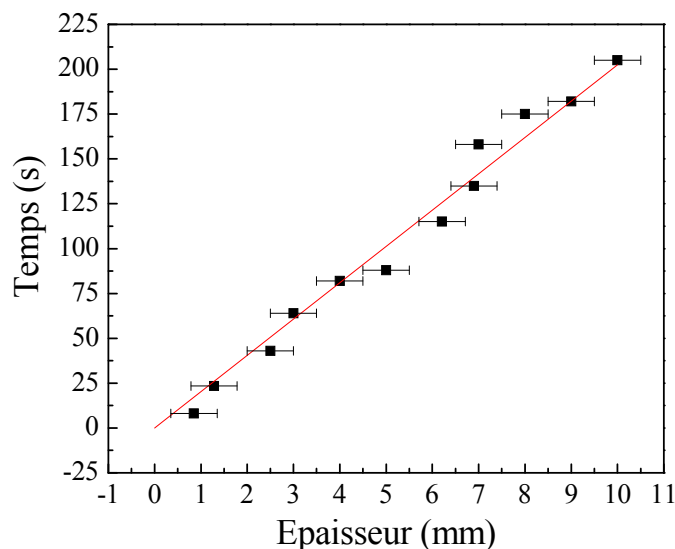
**Figure 3.** Puissance nécessaire pour la mise en action des actuateurs de différentes épaisseurs. La ligne représente l'ajustage linéaire des différentes mesures.

Lorsque l'épaisseur de l'actuateur augmente, sa masse augmente. Le déplacement d'une masse plus grande nécessite plus d'énergie mécanique, par suite l'actuateur dépense plus d'énergie électrique pour pouvoir se déplacer instantanément (Temps de réponse < 1s).

A la position initiale, l'équilibre des forces implique une équivalence entre la force appliquée, donc consommée, et la masse de la partie active de l'actuateur. La masse étant proportionnelle à la densité volumique et au volume de la partie active la relation masse – épaisseur sera linéaire. Cela nous conduit à conclure que le rapport de la puissance consommée sur l'épaisseur est linéaire ce qui est vérifié par l'ajustage linéaire du graphe de la Figure 3 qui donne:

$$Puissance\ électrique(mW) = [72.63193 \pm 2.40754] \left( \frac{mW}{mm} \right) \times e(mm) \quad (1)$$

Ensuite le temps nécessaire pour que l'extrémité libre de l'actuateur dévie d'un angle de 90 degrés sous la tension de 10V est enregistré. Des actuateurs de longueur  $L=20$  mm, de largeur  $l=10$ mm et de différentes épaisseurs ( $e = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$ mm) sont étudiés pour  $h = 7$ mm (Figure 4).



**Figure 4.** Temps nécessaire pour que l'extrémité libre de l'actuateur dévie d'un angle de 90 degrés. La ligne représente l'ajustage linéaire des différentes mesures.

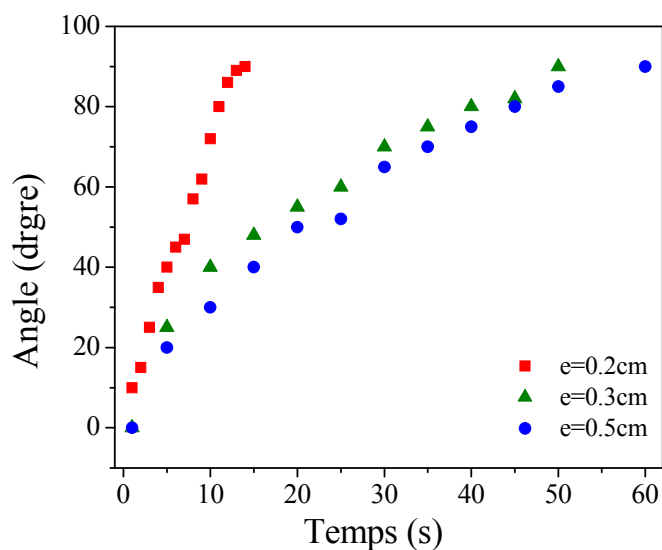
Pour une tension donnée le temps de réponse de l'actuateur est une fonction de son épaisseur. Les actuateurs les plus épais ont besoin de plus de temps pour accomplir le même mouvement. Le déplacement d'une masse plus grande nécessite plus d'énergie électrique, comme la tension est constante cela nécessite plus de temps. La relation entre temps nécessaire pour accomplir le mouvement et l'épaisseur est linéaire d'après l'ajustage du graphe de la Figure 4:

$$\text{Temps}(\text{seconde}) = [20.23887 \pm 0.63574] \left( \frac{\text{seconde}}{\text{mm}} \right) \times e(\text{mm}) \quad (2)$$

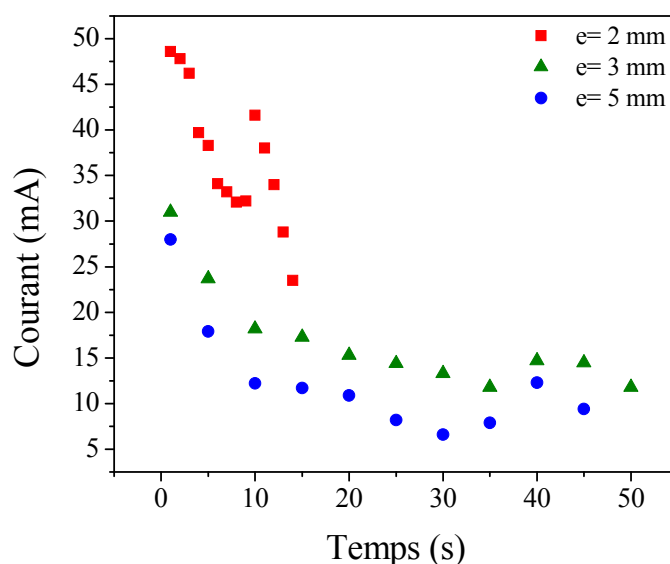
De plus, le déplacement angulaire des actuateurs, qui est l'angle de déviation de leur position initiale, et le courant qui les traverse lorsqu'ils sont soumis à une tension de 10V sont suivis en fonction du temps pour des actuateurs de longueur  $L = 20\text{mm}$ , de largeur  $l = 0,5\text{ mm}$  et de différentes épaisseurs ( $e = 2, 3$  et  $5\text{mm}$ ) pour  $h = 15\text{mm}$ . (Figure 5, 6).

La vitesse de la réponse de l'actuateur augmente lorsque son épaisseur diminue. En effet pour la même durée de temps, les actuateurs possédant une épaisseur plus faible décrivent des angles plus grands (Figure 5).

Aussi cette vitesse diminue avec le temps pour toutes les épaisseurs. L'actuateur ( $e = 3\text{mm}$ ) se déplace de 20 degrés dans l'intervalle de temps  $[0, 5\text{s}]$  tandis qu'il se déplace de 10 degré dans l'intervalle de temps  $[5, 10\text{s}]$ . Donc le déplacement de l'actuateur diminue avec le temps et le courant traversant l'actuateur diminue aussi indiquant une consommation plus faible de l'énergie électrique (Figure 6).



**Figure 5.** Déplacement angulaire des actuateurs en fonction du temps.



**Figure 6.** Courant électrique traversant les actuateurs en fonction du temps.

Les valeurs initiales du courant traversant les actuateurs diminuent lorsque l'épaisseur augmente en raison de la distance entre les deux électrodes placées aux bouts du gel.

L'augmentation du courant qui apparaît dans les courbes de la Figure 6 correspond à l'expulsion de l'eau en dehors de l'actuateur durant son mouvement. La goutte d'eau avant qu'elle soit rejetée, vient en contact avec les deux électrodes et augmente le courant sans génération d'un déplacement puisqu'elle est déjà en dehors de la matrice du gel.

Ces effets électroactifs peuvent être traduits sous forme d'équations. En effet le travail électrique  $W_e$  est donné par:

$$W_e = P_e \times t = U \times I \times t \quad (3)$$

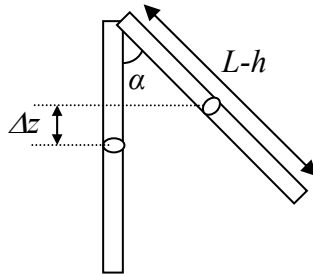
où  $P_e$  est la puissance électrique,  $t$  est le temps,  $U$  est la tension appliquée aux bornes du gel et  $I$  est le courant traversant l'actuateur,

Le travail mécanique  $W_m$  est donné par:

$$W_m = m \times g \times \Delta z = \rho \times v \times g \times \Delta z = \rho \times v \times g \times \Delta z \quad (4)$$

où  $g$  est la constante de gravité,  $\rho$  est la densité massique du gel,  $m$  et  $v = ((L-h) \times l \times e)$  sont respectivement la masse et le volume de la partie active de l'actuateur,  $\Delta z$  est le déplacement du centre de masse de la partie active de l'actuateur qui peut être relié au déplacement angulaire  $\alpha$  par la formule:

$$\Delta z = \frac{L-h}{2} (1 - \cos \alpha) \quad (5)$$



**Figure 7.** Représentation schématique de l'actuateur.

La conservation d'énergie donne:

$$W_e = W_m \quad (6)$$

$$U \times I \times t = \rho \times ((L-h) \times l \times e) \times g \times \Delta z \quad (7)$$

La tension d'activation et la vitesse de la réponse de l'actuateur sont des critères importants dans la conception des systèmes en hydrogel. Ces aspects macroscopiques de la réponse des hydrogels sont contrôlés par la force électrique stimulatrice du mouvement. Il y a

conservation d'énergie qui se transforme de la forme électrique à la forme mécanique. Le passage entre ces deux formes d'énergie «électro et activité» est la manifestation macroscopique d'une série de variations microscopiques à l'intérieur de la matrice gel de l'actuateur. Ces variations microscopiques de nature chimique sont à la base du mode de fonctionnement de l'hydrogel et seront étudiés dans la suite.

## IV. Mode de fonctionnement

Dans ce qui suit, nous expliquons le mode de fonctionnement des actuateurs en hydrogel de PAAM soumis à une stimulation électrique. Nous présentons dans un premier temps une étude qualitative dans laquelle nous caractérisons la distribution du pH à l'intérieur de l'actuateur puis nous passons à une étude quantitative dans laquelle nous étudions l'effet de ces variations en pH sur la matrice du gel. À la fin nous interprétons les résultats obtenus en expliquant le transport d'ions à l'intérieur de la matrice gel qui induit son mouvement.

### *IV. a. Etude qualitative: Nouvelle méthode de caractérisation de la distribution du pH à l'intérieur de l'actuateur en hydrogel*

Le phénomène de recourbement des hydrogels est provoqué par le gradient local de pH dû à l'électrolyse de l'eau induite par la tension appliquée à ses bornes. Les ions produits par des réactions électrochimiques à l'intérieur de la matrice de l'hydrogel [1-2], qui jouent le rôle de l'électrolyte, sont attirés vers leurs contre-électrodes pour induire le gradient de pH qui augmente avec le temps.

Dans le but de caractériser ce phénomène d'électrolyse et la diffusion des ions à l'intérieur de l'actuateur pendant la période de la stimulation, nous développons une nouvelle méthode de caractérisation de pH à l'intérieur de l'hydrogel. Cette méthode consiste à introduire à l'intérieur du gel, durant son hydratation, un indicateur naturel de pH et de suivre les variations de couleur de cet indicateur une fois que la tension est appliquée aux bornes de l'actuateur en hydrogel.

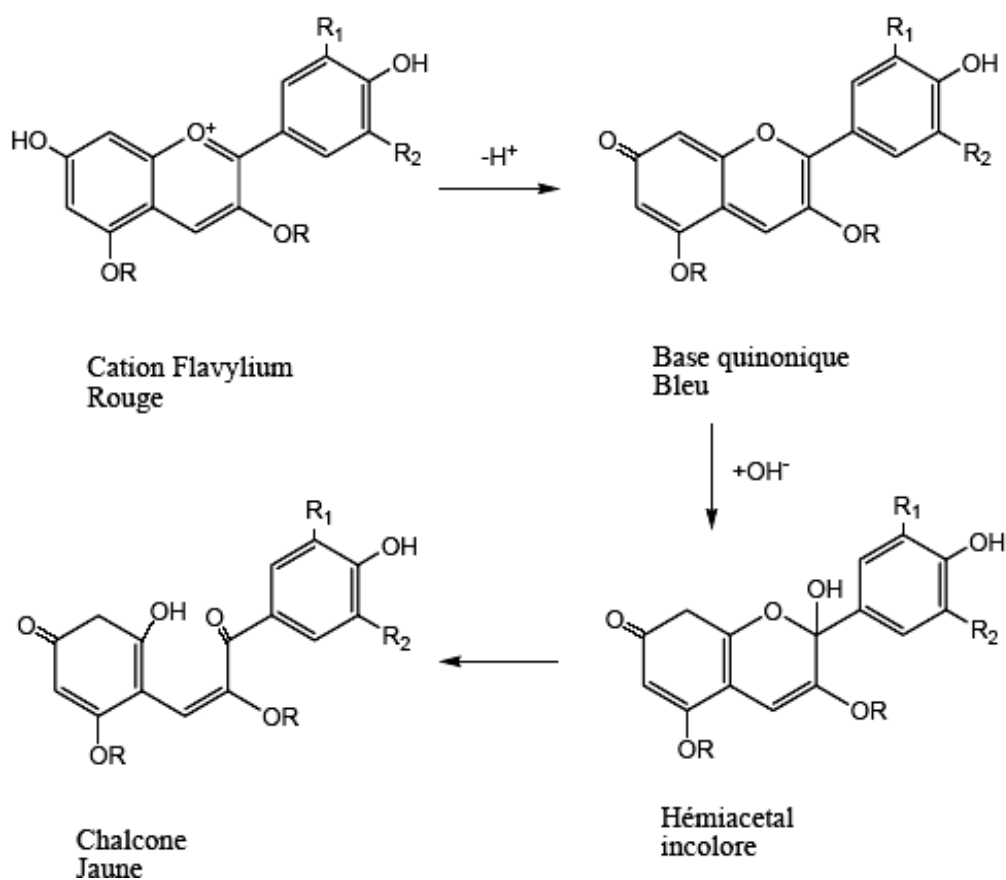
Un indicateur coloré acido-basique est un composé organique acide ou une base faible, qui en fonction du pH peut exister sous plusieurs formes dont l'une au moins est colorée. A cet effet il doit absorber la lumière entre 400 et 800 nm.

Il existe des indicateurs colorés naturels: le thé s'éclaircit en présence de citron (acide), certaines fleurs révèlent entre autre par leur couleur l'acidité du sol sur lequel elles se développent (c'est par exemple le cas des hortensias roses ou bleus suivant la nature du sol)...

Les chimistes ont également développé des composés synthétiques jouant le rôle d'indicateur coloré. L'hélianthine, le bleu de bromothymol et la phénolphthaléine font partie des plus répandus. Ces composés synthétiques ont l'avantage d'avoir des couleurs plus vives, d'être plus stables à la lumière et ont une meilleure réversibilité que les composés naturels, mais leurs zones de transition ne s'étalent pas sur toute l'échelle de pH.

Dans cette étude les pigments d'anthocyanes existant dans le chou rouge sont utilisés pour caractériser les phénomènes de diffusion présents dans notre système. En effet, la couleur du chou rouge est due à la présence d'anthocyanes. Les anthocyanes sont des colorants naturels présents dans de nombreux fruits rouges (fraises, mûres, cerises, myrtilles...) ou de pétales de fleurs (laurier rose, guimauve, rose trémière, betterave...). Ils sont aussi utilisés comme colorants dans l'industrie alimentaire (E 163).

La variation de structure des anthocyanes en fonction de l'acidité du milieu est une particularité de ces molécules. Suivant le pH, plusieurs formes ayant des absorbances différentes sont mises en évidence [3-5].

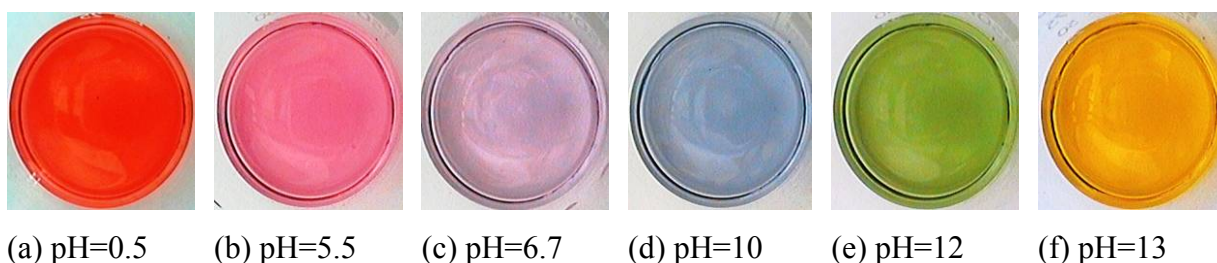


**Figure 8.** Structure chimique des différentes formes acide-base des anthocyanes. hémiacétal



Une solution indicatrice est préparée en coupant les feuilles de choux en morceaux au dessus d'un « erlenmeyer » et en les recouvrant ensuite avec de l'eau distillée (130g de chou rouge pour 100ml d'eau). Le mélange est chauffé à une température de 70°C pendant 10 minutes. Il faut éviter de porter le mélange à ébullition, un chauffage trop élevé peut conduire à la dégradation des anthocyanes contenus dans les feuilles de choux. Le mélange résultant est laissé à température ambiante jusqu'à refroidissement complet, puis filtré avec un filtre millipore de 0.8µm. Une solution indicatrice claire de couleur mauve de pH = 6.7 est obtenue.

Une échelle de teinte du chou rouge est constituée en préparant des solutions de différents pH (pH=0.5, 5.5, 6.7, 10, 12 et 13) et en ajoutant à chaque fois 1/10 du volume de la solution indicatrice préparée (Figure 9).



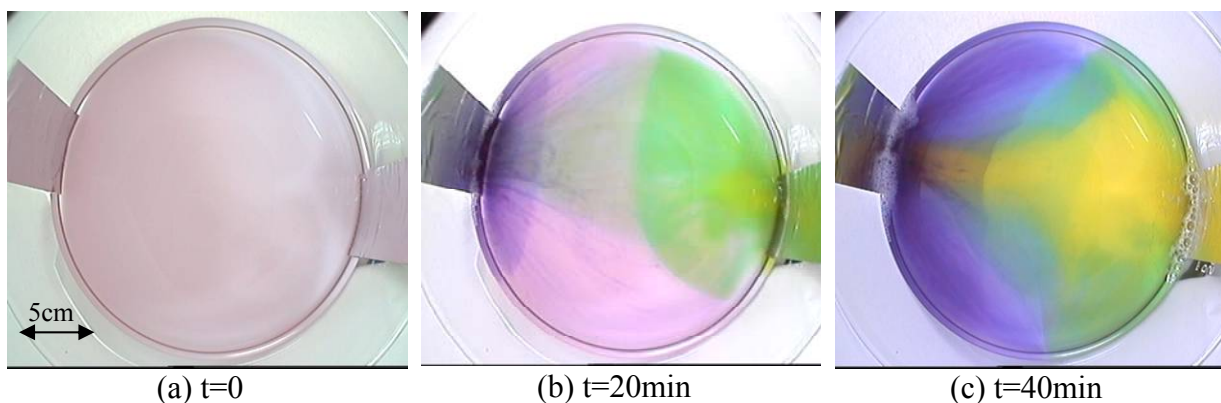
**Figure 9.** Étalonnage de la solution indicatrice.

Dans le but de montrer les variations de pH induites par l'électrolyse dans un milieu réactionnel, nous ajoutons à l'eau 1/10 de son volume de la solution indicatrice (Figure 10). L'électrolyse décompose l'eau  $H_2O$  en dihydrogènes  $H_{2(g)}$  et en dioxygènes  $O_{2(g)}$ .

Réaction à l'électrode positive: (Oxydation)



Réaction à l'électrode négative: (Réduction)

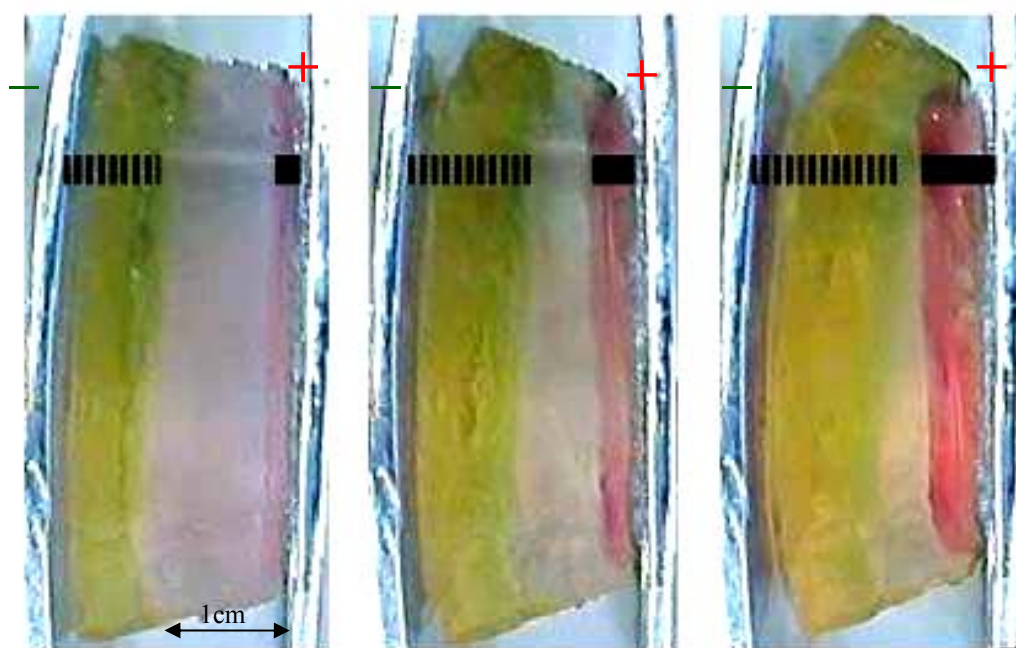


**Figure 10.** Electrolyse de l'eau contenant la solution indicatrice.

Comme l'électrolyse a lieu sur les deux électrodes, les sources des ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  et hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  se situent dans les régions en contact avec les électrodes. Au début de la réaction, au temps  $t=0$ , le courant injecté  $I$  est de  $100\text{mA}$ , la tension appliquée étant de  $30\text{V}$ . L'acidité de la région près de l'électrode positive est plus importante que dans le reste du milieu, de même la région près de l'électrode négative est plus basique. Un gradient de pH se manifeste dans le milieu, et augmente avec le temps (Figure 10). Le gradient est une fonction de la nature du milieu, de la distance séparant les deux électrodes et du potentiel appliqué.

Pour mettre en évidence ce phénomène à l'intérieur des actuateurs, le gel est gonflé dans de l'eau distillée contenant la solution indicatrice à 1/10. Un actuateur provenant de ce gel, de dimension  $L = 4\text{ cm}$ ,  $l = 2\text{ cm}$  et  $e = 1.5\text{ cm}$  est soumis à un champ électrique produit par une source de  $10\text{ V}$ .

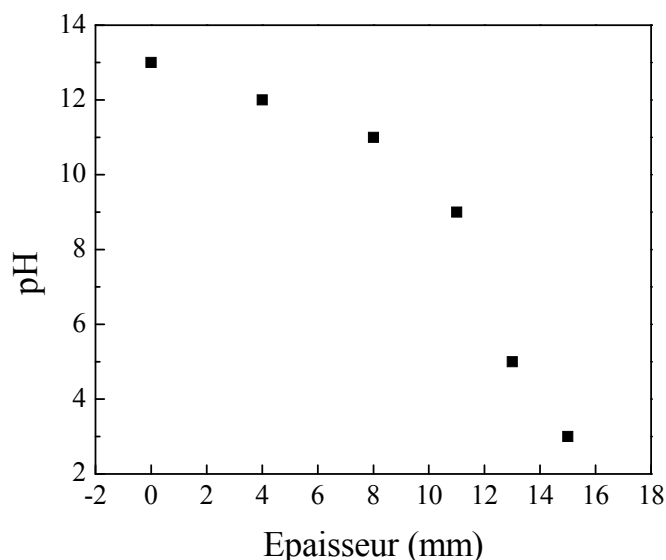
Cette stimulation électrique externe induit des changements de couleur remarquables à l'intérieur de l'actuateur. Comme montre la Figure 11, un gradient abrupt de pH se manifeste à l'intérieur du gel et la variation de ce gradient peut être ainsi suivie durant le temps de la stimulation.



**Figure 11.** La distribution de pH à l'intérieur de l'actuateur après 30s, 60s et 120s de l'application de la tension électrique de  $10\text{V}$ .

Grâce au passage d'un courant électrique continu, les électrodes attirent à elles les ions de charge opposée. Ainsi l'électromigration des ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et hydroxyde  $\text{OH}^-$  vers

leur contre-électrode produit un gradient dynamique de pH, se traduisant par un gradient de couleur, qui est créé par électrolyse et augmenté par le champ électrique.



**Figure 12.** Valeurs de pH à l'intérieur du gel en fonction de son épaisseur au temps 120s déduites des variations de couleur. L'origine de l'axe épaisseur se situe à la borne du gel en contact avec l'électrode négative.

En effet le coefficient de diffusion des ions  $OH^-$  est plus grand que celui de l'ion  $H_3O^+$ . Grâce à la différence de taille, les ions  $OH^-$  dont la taille est plus petite que les ions  $H_3O^+$  migrent plus facilement dans le milieu. Pour cette raison la couleur jaune domine dans le milieu, tandis que la couleur rouge reste limitée dans des régions plus limitées. Il faut noter qu'à l'interface acide/base il y aura une fracture du gel (Figure 13) à des temps suffisamment longs, dus à la grande différence de dilatation entre les deux milieux acide et basique.



**Figure 13.** Fracture de l'hydrogel au niveau de l'interface acide – base.

#### IV. b. Etude quantitative: Stimulation chimique

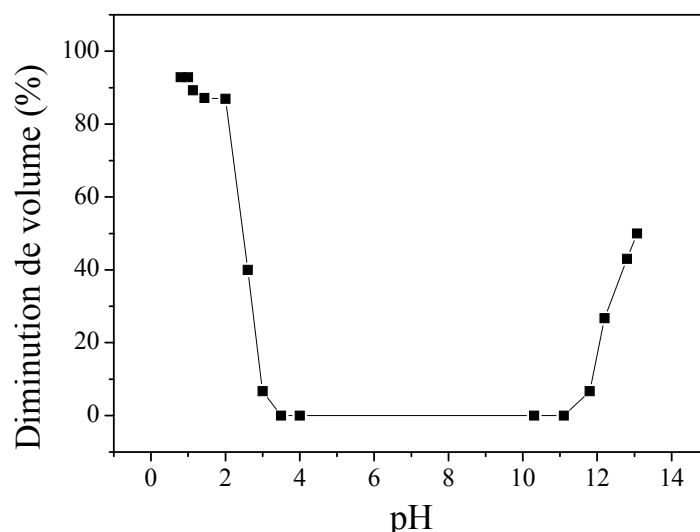
Après la caractérisation du gradient de pH à l'intérieur de l'actuateur nous étudions la réponse de la matrice hydrogel à ces variations.

Des actuateurs cubiques en hydrogel d'arrête  $a = 10\text{mm}$  sont immergés pour une durée d'une heure dans des solutions de différents pH. La réponse du gel est enregistrée sous forme de changement de volume et est illustrée sur la Figure 13.

La diminution de volume ou le rétrécissement « shrinkage » est donnée par:

$$\left(1 - \frac{v_1}{v_2}\right) \times 100 \quad (10)$$

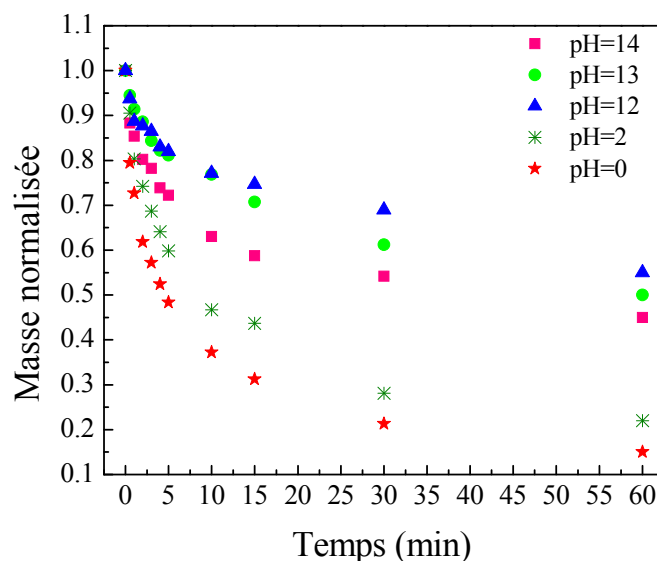
ou  $v_1$  est le volume initial et  $v_2$  est le volume final mesuré par la méthode du déplacement du liquide après la durée d'une heure.



**Figure 14.** Réponse du gel à différents pH après une durée d'une heure.

Le pH résultant de l'eau retenue dans le gel vierge est d'environ 7,2. Pour des valeurs de pH comprises entre 3.5 et 11 aucune réponse du gel n'est enregistrée pour la durée d'une heure. Le gel commence à développer une réponse à partir d'un pH inférieur à 3 ou supérieur à 11 et cette réponse devient considérable lorsque le milieu devient très acide ( $0 < \text{pH} < 2$ ) ou très basique ( $12 < \text{pH} < 14$ ). Toutefois nous remarquons que la diminution de volume est plus importante dans les milieux acides que dans les milieux basiques.

Dans ces domaines de pH qui génèrent des réponses considérables, la diminution de masse des actuateurs en gel est suivie durant le temps (Figure 15).



**Figure 15.** Diminution de masse des actuators en fonction du temps pour différents pH.

La diminution de masse des gels dans des milieux acides est tout le temps plus importante que celle dans des milieux basiques. Dans les domaines acides ou basiques, cette diminution augmente avec la concentration du milieu extérieur.

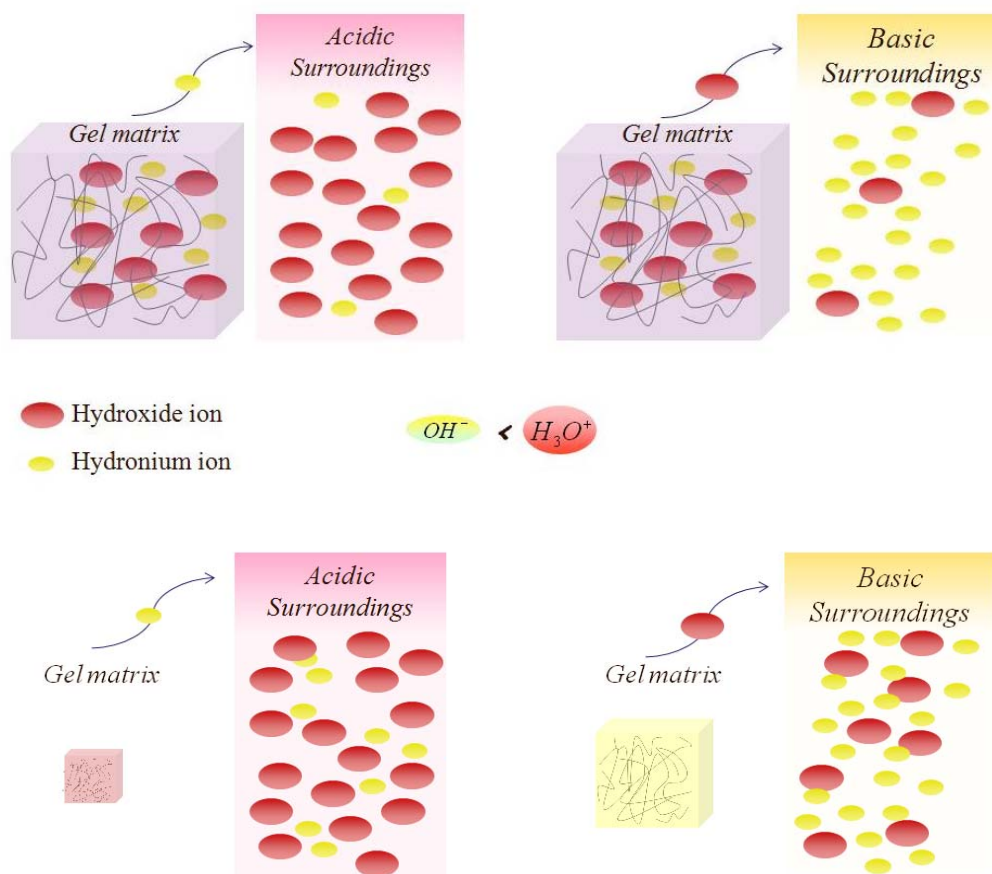
Le gel de PAAM est sensible aux variations provenant de son environnement. Sa stimulation chimique par des solutions de différents pH induit son rétrécissement suite à la création d'une pression osmotique entre le gel et la solution externe.

Dans le cas où le gel est placé dans un milieu acide les ions hydroxyde  $OH^-$  vont diffuser en dehors du gel, se recombinaient avec les ions hydronium  $H_3O^+$  provenant du milieu acide, pour assurer l'homogénéité du milieu (Figure 16).

Dans le cas où le gel est placé dans un milieu basique les ions  $H_3O^+$  vont diffuser en dehors du gel pour se recombinaient avec les ions  $OH^-$  du milieu basique (Figure 16).

Grâce à la différence de taille, les ions  $OH^-$  passent plus rapidement à travers la matrice gel que les ions  $H_3O^+$  et par conséquent le rétrécissement dans un milieu acide est plus rapide (Figure 15).

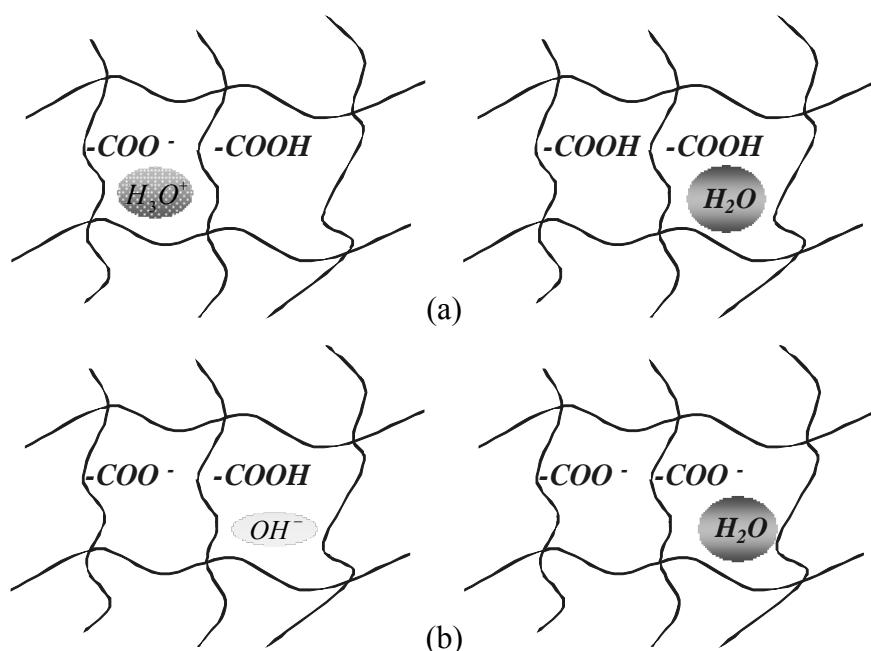
Lorsque le déplacement de concentration entre la matrice gel et son milieu environnant augmente, la pression osmotique augmente et par suite le rétrécissement de gel augmente (Figure 14).



**Figure 16.** Représentation schématique de l'échange ionique entre le gel et son milieu extérieur lorsqu'il est placé dans un milieu acide ou basique.

A l'équilibre, même si le décalage de concentration entre le gel et son milieu extérieur est le même, (e.g pH=0 et pH=14 ont le même décalage du pH de l'hydrogel vierge qui est d'environ 7), les gels placés dans les milieux acides diminuent plus de volume. Cela provient de l'effet de la matrice gel qui ne joue plus le rôle d'un simple réservoir d'eau dans les milieux acides ou basiques. Les groupements de la matrice interagissent avec les molécules diffusantes.

En effet dans une solution acide, le groupe carboxylate attaché à la chaîne polymère est protoné pour former le groupe carboxyle (Figure 17 (a)), tandis que dans les milieux basiques le groupe carboxyle attaché à la matrice polymère est déprotoné pour former le groupe carboxylate (Figure 17 (b)). Ceci crée des forces électrostatiques de répulsion entre les chaînes de la matrice polymères et piège des contre ions positifs pour assurer la neutralité du milieu. Par conséquent le volume final du gel à l'équilibre dans les milieux basiques reste plus grand que le volume final dans les milieux acides.



**Figure 17.** Représentation schématique de la matrice gel (a) dans un milieu acide, (b) dans un milieu basique.

#### IV. c. Interprétation du mode de fonctionnement

L'étude qualitative montre qu'une différence de potentiel appliquée entre les deux extrémités de l'actuateur entraîne l'électrolyse de l'eau emprisonnée dans la matrice gel qui joue le rôle d'électrolyte. Alors la région près de l'électrode négative devient plus basique comme l'hydrogène est expulsé et les ions  $OH^-$  sont formés dans le gel. Également, la région près de l'électrode positive devient plus acide comme l'oxygène est expulsé et les ions  $H_3O^+$  sont formés dans le gel. Grâce au passage d'un courant électrique continu, les électrodes attirent les ions de charge opposée. Alors l'électro-migration des ions hydroxydes et hydronium induit la création d'un gradient de pH à l'intérieur de l'actuateur.

L'étude qualitative montre que le recourbement est le résultat de la réponse du gel à des différents pH. L'actuateur subit une contraction plus importante dans un milieu acide, du côté de l'électrode positive, que dans un milieu basique, du côté de l'électrode négative. Cette différence de dilatation au niveau de l'actuateur cause son recourbement du côté de l'électrode positive.

Du côté de l'électrode négative le milieu est basique, comme nous l'avons déjà montré dans le paragraphe précédent. Les groupes COOH sont ionisés pour donner des groupes COO<sup>-</sup> (Figure 17). En plus l'électrolyse consomme un nombre plus grand de molécules d'eau du côté de l'électrode positive (eq.8) que du côté de l'électrode négative (eq.9). Cela donne un



caractère plus hydraté à la région près de l'électrode négative permettant aux molécules d'eau, abondantes dans cette région, de sortir par phénomène de syneresis.

Du point de vue mécanique, la relation linéaire obtenue entre la tension d'activation pour que l'actuateur se déplace instantanément et son épaisseur (eq.1), confirme la corrélation entre les énergies électrique, chimique et mécanique (origine électro-chimio-mécanique du mouvement). Puisque la relation existante entre le courant injecté et la production des ions ( $\text{OH}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) (eq8, eq9) est linéaire, la relation entre le pH (concentration en ions  $\text{OH}^-$  et de  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) et le rétrécissement est linéaire. Alors l'énergie électrique est la force motrice du mouvement du gel. Le champ appliqué contrôle la cinétique de la réaction, et par conséquent le taux de recourbement des actuateurs en gel.

## V. Conclusion

Une étude des propriétés actuatrices de l'hydrogel de PAAM a été présentée. La sensibilité de cet hydrogel à des excitations externes telles que le champ électrique et les variations de pH le rend parmi les PEA présentant les réponses les plus spectaculaires. Comprendre son mode de fonctionnement ainsi que la corrélation entre les phénomènes diffusionnistes microscopiques au sein de sa matrice polymère et sa réponse mécanique macroscopique est une étape indispensable pour le développement ultérieur de son application dans tout système.

## Références:

- [1] Y. Osada, A. Khokhlov, *Polymer gels and networks*, CRC; 1st edition (2001).
- [2] Y. Bar-Cohen, *Electroactive polymer (EAP) actuators as artificial muscles-reality potential and challenges*, SPIE Press (2001).
- [3] M. Coutinho, M. Quadri, R. Moreira, M. Quadri, *Partial purification of anthocyanins from Brassica oleracea (red cabbage)*, Separation science and technology **39** (2004) 3769-3782.
- [4] L. Rodriguez-Saona, M. Giusti, R. Wrolstad, *Color and pigment stability of red radish and red-fleshed potato anthocyanins in juice model systems*, Journal of food science 64 (1999) 451-456.
- [4] D. Ami, D. Davidovi-Ami, D. Belo, N. Trinajsti, *vitisin-type pigments: possible novel food colors*, Croatica chemica acta **73** (2000) 511 516.



## Chapitre 5

---

### *Nouvelle Conception d'un Muscle Artificiel*

I. Introduction

II. Actuateur linéaire

III. Effet du diamètre des gels cylindriques sur le gonflement et la vitesse de la réponse

*III. a. Effet du diamètre des gels sur le gonflement*

*III. b. Effet du diamètre des gels cylindriques sur leur vitesse de réponse*

IV. Nouvelle architecture d'un muscle artificiel à base de polyacrylamide

V. Présentation de la surface d'échange ionique

VI. Conclusion

## I. Introduction

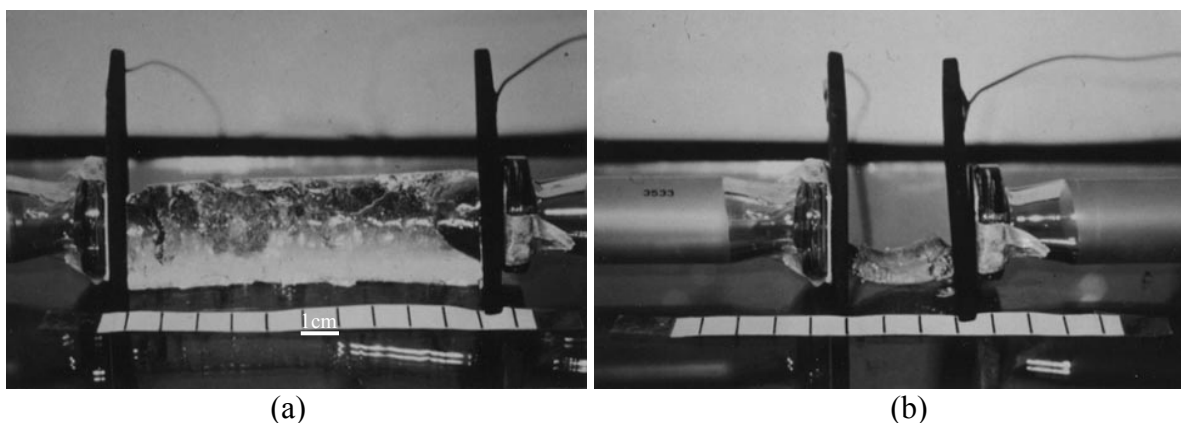
Le muscle n'est pas seulement un matériau, c'est un système. Du point de vue matériau, le gel de polyacrylamide est un excellent candidat pour être utilisé comme matériau de remplacement des tissus musculaires mais son exploitation optimale réside dans la conception du système dans lequel il sera employé. Ainsi l'imitation du muscle naturel nécessite le développement d'un système qui peut regrouper la sensibilité électrique, le déplacement linéaire et la réponse rapide tout en maintenant de bonnes propriétés mécaniques.

Dans ce chapitre un dispositif expérimental est mis en place dans le but d'induire un mouvement linéaire avec des actuateurs en gel. Ensuite l'effet de la distribution massique des gels sur la vitesse de la réponse est étudié. A la fin, en se basant sur ces deux études et en utilisant une approche biomimétique, une nouvelle conception de muscle artificiel à base de gel hydrolysé de PAAM est présentée.

## II. Actuateur linéaire

L'excitation électrique étant à l'origine de la force permettant l'actuation des hydrogels, l'intégration des électrodes dans un système est d'une grande importance dans la définition de la nature de leur mouvement. Plusieurs modes expérimentaux existent afin d'induire des mouvements mettant en action des hydrogels, allant des actuateurs présentant des mouvements de courbement [1-2] jusqu'aux robots mimant le mouvement des papillons, des crevettes [3], des étoiles de mer [4] et des pieuvres [5] ...

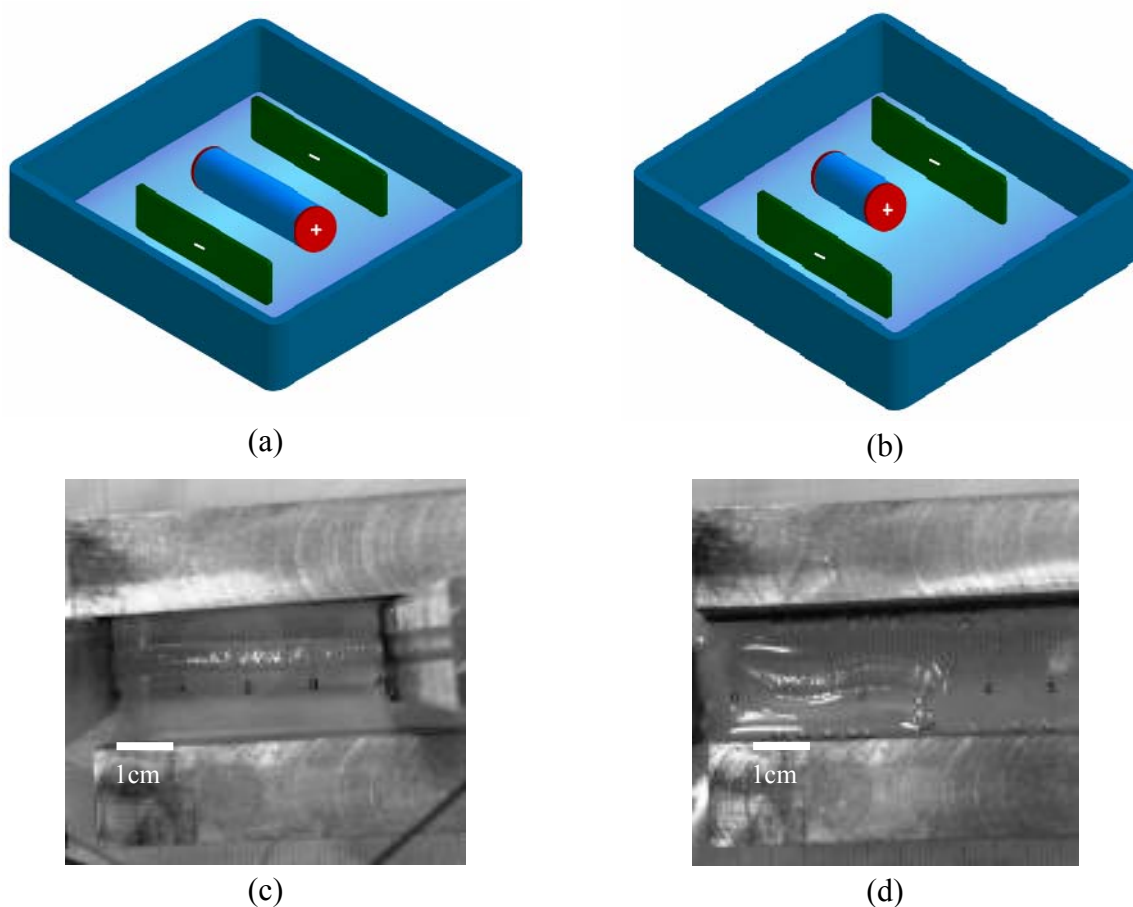
La fibre musculaire que nous cherchons à imiter est un actuateur linéaire. Les dispositifs induisant des actuations linéaires sont basés sur l'application d'une différence de potentiel aux deux extrémités d'un gel cylindrique qui se rétrécit linéairement [6].



**Figure 1.** Actuateur linéaire anisotrope en gel d'acide de poly(2-acrylamido-2-méthyl-1-propanesulfonic) (a) avant et (b) après 10 heures d'application d'un courant électrique de 15V [6].

Mais cette déformation n'est pas homogène tout au long du cylindre en raison du comportement des gels dans les milieux basiques, l'hydrogel reste plus gonflé du côté de l'électrode négative (Figure 1). D'où était la nécessité de développer un actuateur linéaire homogène.

Les gels que nous avons utilisés sont constitués de (1ml AAm, 60 $\mu$ l Bis, 10 $\mu$ l AP, 5 $\mu$ l Temed). Après polymérisation complète, ils sont totalement hydrolysés et ensuite hydratés. Un hydrogel cylindrique de diamètre  $d_s = 4\text{mm}$ , de longueur  $L = 4\text{cm}$  est placé dans une cellule électrochimique entre quatre électrodes en aluminium (Figure 2). Une camera CCD reliée à l'ordinateur est utilisée pour suivre le mouvement du gel. L'électroactivité est mesurée dans une solution physiologique. Le courant appliqué durant 5 minutes est de 110mA et la tension est de 5V. La distance entre chaque électrode négative et le gel est de 5mm tandis que les électrodes positives sont déplacées d'une façon à ce qu'elles restent en contact avec les faces du gel. Sous ces conditions le gel présente une déformation linéaire isotrope.



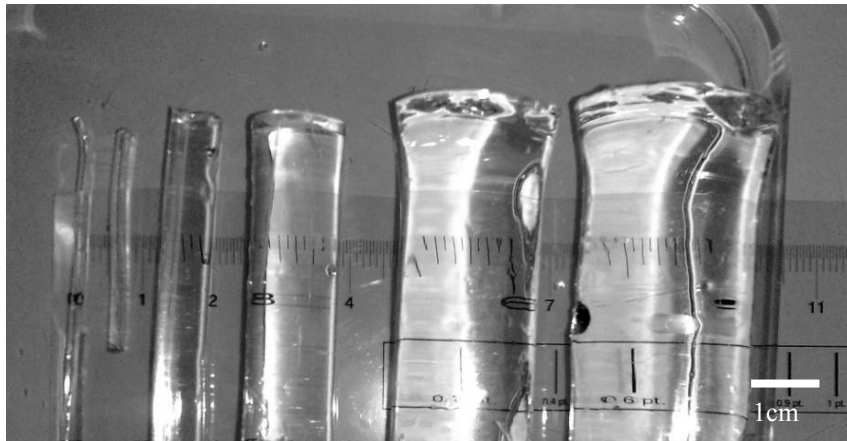
**Figure 2.** Représentation schématique et photo de l'actuateur linéaire isotrope, (a) et (c) avant l'application de la stimulation électrique, (b) et (d) après 5 minutes d'application de la stimulation électrique.

Des hydrogels cylindriques de 4mm de diamètre se raccourcissent de 8mm en longueur durant les 5 minutes d'application de la stimulation électrique, tandis que des gels cylindriques de 20mm de diamètre se raccourcissent de 4mm et des gels cylindriques de 40mm de diamètre se raccourcissent de 2mm. Les résultats montrent que le gel se comporte comme une structure unidimensionnelle lorsque l'arrangement en volume (forme) de la matrice polymère diminue.

### III. Effet du diamètre des gels cylindriques sur le gonflement et la vitesse de réponse

Dans ce qui suit nous étudions à l'échelle millimétrique l'effet du facteur de forme du gel sur son gonflement et sa vitesse de réponse dans une solution physiologique dans le but de montrer l'efficacité de la structure fibreuse micrométrique qui va nous amener à des temps de réponses plus rapides.

Six gels cylindriques ayant différents diamètres (Gel A:  $d_d=1\text{mm}$ , Gel B:  $d_d=4\text{mm}$ , Gel C:  $d_d=10\text{mm}$ , Gel D:  $d_d=12\text{mm}$ , Gel E:  $d_d=16.5\text{mm}$ , Gel F:  $d_d=20.5\text{mm}$  avant hydratation) sont synthétisés, hydrolysés (Figure 3) et ensuite totalement hydratés.



**Figure 3:** Photographies des gels cylindriques en PAAM de différents diamètres avant hydratation.

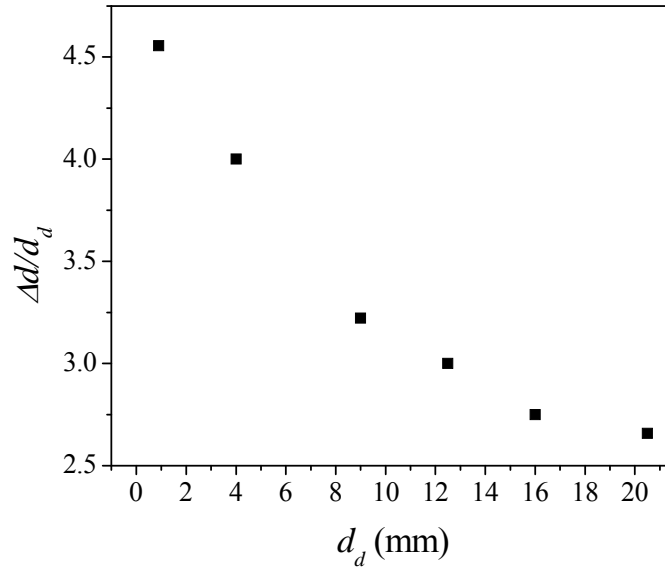
$d_d$  est le diamètre initial des gels cylindriques avant hydratation.

$d_s$  est le diamètre des gels cylindriques après hydratation complète.

#### III. a. Effet du diamètre des gels sur le gonflement

La Figure 4 montre la déviation relative du diamètre par rapport à sa valeur initiale  $d_d$  (Eq.1) en fonction de  $d_d$ .

$$\frac{\Delta d}{d_d} = \frac{d_s - d_d}{d_d} \quad (1)$$



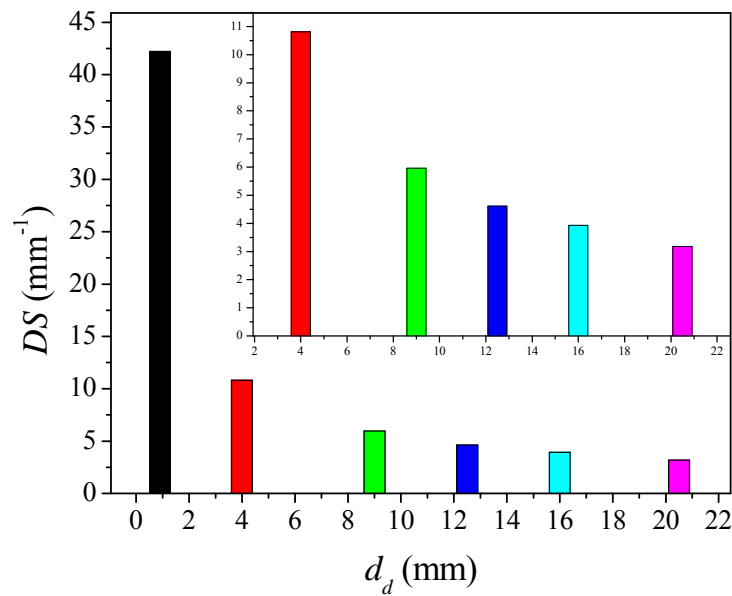
**Figure 4.** Déviation relative du diamètre par rapport au diamètre initial en fonction de  $d_d$

Nous définissons la directivité du gonflement comme:

$$DS = \frac{S}{(d_s - d_d)} \quad (2)$$

où  $S$  est le taux d'hydratation des gels. Pour les gels utilisés dans cette étude  $S = 178$ .

La Figure 5 montre la variation expérimentale de  $DS$  en fonction du diamètre initial  $d_d$ .



**Figure 5.** Variation de la directivité du gonflement en fonction de  $d_d$ .

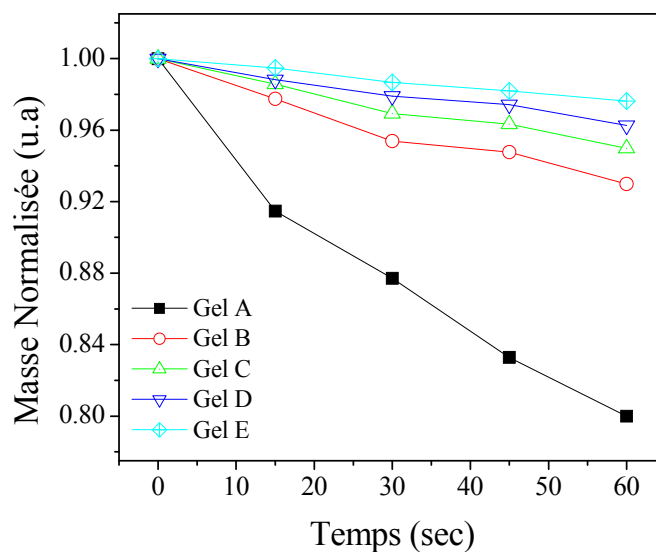
Les résultats de la Figure 4 montrent que la diminution du diamètre initial du gel avant l'hydratation réduit l'augmentation du diamètre après gonflement complet à l'état d'équilibre. Diminuer le diamètre des gels cylindriques de PAAM permet alors au gel de convertir le gonflement isotropique 3D en un gonflement directionnel unidimensionnel 1D (Figure 5).

### III. b. Effet du diamètre des gels cylindriques sur leur vitesse de réponse

Après l'étude de l'effet du diamètre sur le gonflement nous étudions son effet sur la vitesse de la réponse.

Les gels cylindriques de différents diamètres, complètement hydratés, sont immergés dans une solution physiologique. Cinq échantillons de longueur de 5cm ont été étudiés (Gel A, Gel B, Gel C, Gel D et Gel E).

Le gel se contracte en fonction du temps en rejetant l'agent de gonflement ( $H_2O$ ). Le changement de masse des cinq échantillons est alors mesuré en fonction du temps (Figure 6).



**Figure 6.** Variation de la masse en fonction du temps pour des gels de différents diamètres initiaux dans une solution physiologique

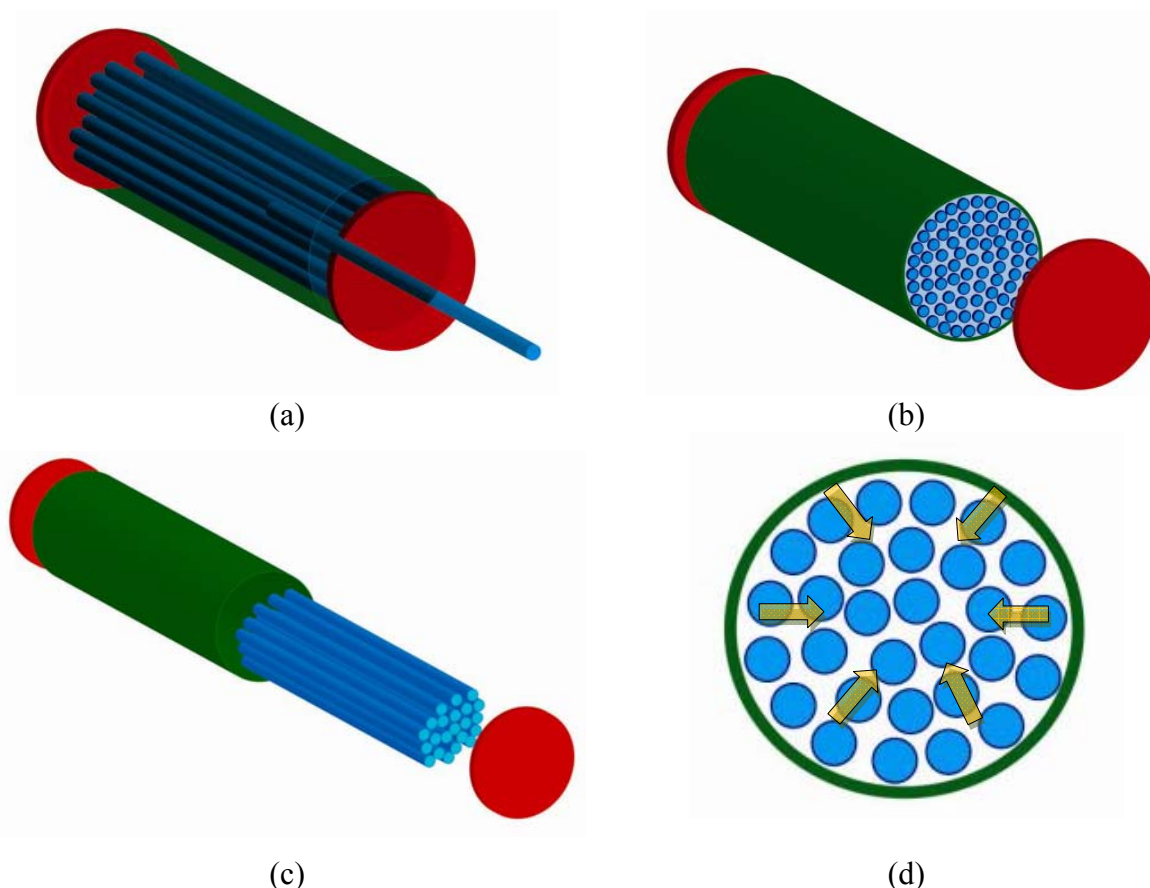
Le temps de la réponse (Figure 6) est fortement affecté par la longueur du chemin de diffusion nécessaire aux ions pour sortir de la matrice du gel. Le transport de matière ayant pour effet de supprimer tout gradient de concentration entre le gel et son milieu extérieur, il devient plus considérable en diminuant le diamètre des cylindres. Les cylindres les plus minces se rétrécissent plus vite. Il est donc nécessaire de passer à l'échelle micrométrique pour la fabrication des microfibrilles de faible diamètre afin d'augmenter la vitesse de la réponse du gel.

#### IV. Nouvelle architecture d'un muscle artificiel à base de polyacrylamide

Les systèmes ayant la plus haute performance sont les systèmes naturels. C'est pour cette raison que la nature a servi comme source d'inspiration pour le développement de nouvelles structures et mécanismes. En s'inspirant du mécanisme de fonctionnement des muscles squelettiques naturels présentés dans le premier chapitre, en se basant sur le déplacement des actuateurs linéaires et sur le principe d'activation du gel, nous proposons une nouvelle architecture d'un muscle artificiel à base de PAAM.

Le modèle consiste en une structure filamentaire des fibres en hydrogel de PAAM totalement hydraté travaillant en parallèle. Les fibres sont enveloppées par une couche mince conductrice élastique en gel jouant le rôle des électrodes (Figure 8).

La structure filamentaire va, d'une part, augmenter le temps de réponse de la fibre elle-même et, d'une autre part, augmenter la surface spécifique d'échange ionique pour augmenter la vitesse de la réponse du système tout entier.



**Figure 8.** (a) (b) (c) Représentation schématique de l'architecture du muscle artificiel, (d) Vue d'une coupe transversale.

La couche conductrice permet d'assembler les fibres pour qu'elles puissent agir en parallèle tout en maintenant leur vitesse de réponse. Une telle structure distribue la force pour réduire

l'endommagement des fibres et fournit un moyen de conduction du signal électrique afin de les stimuler. La couche déposée sur la section longitudinale des fibres joue le rôle de l'électrode négative tandis que la couche déposée sur les faces joue le rôle de l'électrode positive.

Lorsqu'une excitation électrique est appliquée les fibres vont se contracter linéairement comme dans l'actuateur linéaire.

Comme dans le muscle naturel, en augmentant l'amplitude de la stimulation électrique, nous favorisons la diffusion ionique à l'intérieur du système. Le nombre des fibres en état de contraction augmente et la force de contraction du muscle entier également (Figure 8 (d)).

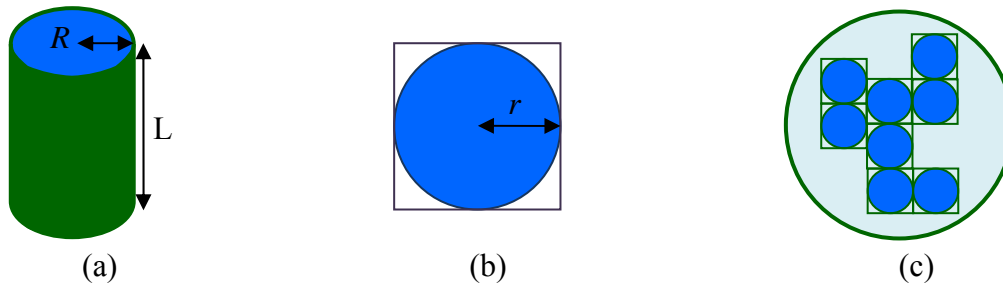
## V. Présentation de la surface d'échange ionique

Après la démonstration de l'influence du rayon des actuateurs sur leur temps de réponse à l'échelle millimétrique et après la proposition d'une nouvelle architecture de muscle artificiel, nous calculons la variation de la surface spécifique d'échange ionique en fonction du rayon des fibres à l'échelle micrométrique.

Pour un même volume, nous calculons la variation de la surface d'échange ionique en fonction du rayon des fibres.

Dans notre modèle  $L$  est la longueur du cylindre plein en gel,  $R$  est son rayon et  $V$  est son volume, alors sa surface d'échange ionique sera:

$$S_{\text{(cylinder)}} = 2\pi R^2 + 2\pi RL \quad (3)$$



**Figure 9.** Représentation schématique (a) du cylindre en gel, (b) d'une coupe transversale d'une fibre en gel, (c) d'une coupe transversale des fibres contenues dans le gel cylindrique.



Supposons que le cylindre soit composé de fibres de rayon  $r \ll R$  ayant la même longueur  $L$ . Soit  $n$  le nombre de fibres contenues dans le même volume du cylindre et supposons que la surface  $\pi R^2$  du cylindre peut contenir des carrés de côté  $2r$  (Figure 9), alors:

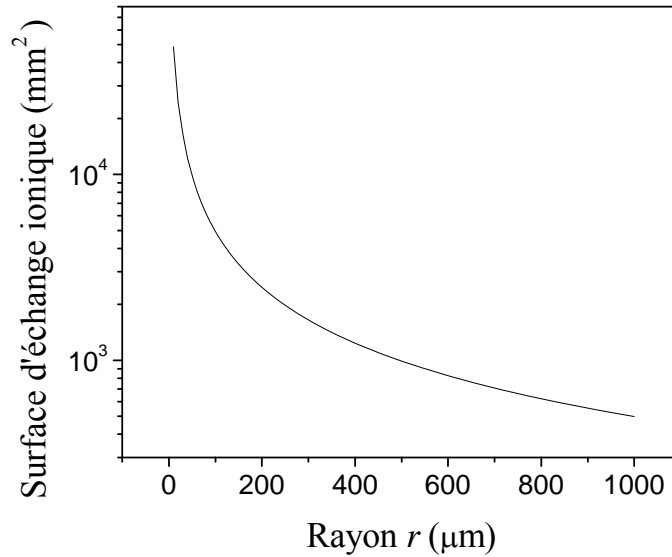
$$n = \frac{\pi R^2}{4r^2} \quad (4)$$

et la surface spécifique d'échange ionique des  $n$  fibres sera:

$$S_{(n \text{ fibres})} = n(2\pi r^2 + 2\pi rL) \quad (5)$$

$$S_{(n \text{ fibres})} = \frac{\pi^2 R^2}{2} \left(1 + \frac{L}{r}\right) \quad (6)$$

Pour le modèle proposé, formé par un système de longueur  $L = 10\text{cm}$  et de rayon  $R = 1\text{mm}$ , l'équation 7 est représentée dans la Figure 10.



**Figure 10.** Surface spécifique d'échange ionique d'un système, de longueur  $L = 10\text{cm}$  et de rayon  $R = 1\text{mm}$ , en fonction du rayon des fibres.

Les résultats du calcul montrent qu'avec des fibres de  $10\mu\text{m}$  de rayon la surface spécifique d'échange ionique augmente de 98 fois ce qui améliorera le flux d'ions échangé entre l'hydrogel et son milieu extérieur et augmentera la vitesse de réponse de la structure.

## VI. Conclusion

Une nouvelle architecture d'un muscle artificiel à base de PAAM est proposée. Ce système permet d'appliquer la stimulation électrique et réagir par une contraction linéaire

rapide. Il convertit l'énergie électrique en énergie chimique tout en entraînant un déplacement mécanique linéaire.

Sa structure basée sur des fibres micrométriques permettra d'induire une réponse relativement rapide en assurant d'une part une grande surface d'échange ionique, qui favorise le flux des ions échangés avec la matrice polymère, et d'autre part un faible diamètre des fibres qui réduit le décalage de la réponse en améliorant la diffusion dans les fibres elles-mêmes. Cela amène à la seconde étape qui sera l'élaboration des microfibres en hydrogel de PAAM.

### Références:

- [1] S. Yuk, H. Lee, *Electric-current-sensitive polymers. reversible bending of rod-shaped acrylamide gel in nacl solution*, Journal of polymer science Part B. Physics, **31** (1993) 487-489.
- [2] T. Shiga, *Deformation and viscoelastic behavior of polymer gels in electric fields*, Advances in polymer science **134** (1997) 131-163.
- [3] M. Otake, M. Inaba, H. Inoue, *Kinematics of gel robots made of electro-active polymer PAMPS gel*, Proceedings of the 2000 IEEE International conference on robotics & automation, San Francisco, CA, April (2000).
- [4] M. Otake, Y. Kagami, M. Inaba, H. Inoue, *Dynamics of gel robots made of electro-active polymer gel*, Proceedings of the 2001 IEEE, International conference on robotics & automation, Seoul, Korea, May 21-26, (2001).
- [5] M. Otake, Y. Kagami, Y. Kuniyoshi, M. Inaba, H. Inoue, *inverse kinematics of gel robots made of electro-active polymer gel*, Proceedings of the 2002 IEEE, International conference on robotics & automation, Washington, DC May (2002).
- [6] Y. Osada, J.P. Gong, *Soft and wet materials: Polymer gels*, Advanced materials **10** (1998) 827-837.
- [7] D. Brock, *Dynamic model and control of an artificial muscle based on contractile polymers*, Massachusetts Institute of Technology, Artificial Intelligence Laboratory A.I. Memo No. 1331 (1994).

## Chapitre 6

---

### *Filage par Voie Electrostatique*

I. Position du problème

II. Premier procédé d'électrofilage développé

*II. a. Présentation du dispositif*

*II. b. Le précurseur*

*II. c. Résultats*

*II. d. Discussion*

III. Méthodologie de développement du procédé de filage

*III. a. Dispositif existant pour la production des fibres linéaires*

*III. b. Nouvelle stratégie*

IV. Nouveau dispositif expérimental d'électrofilage de fibres linéaires

V. Solutions de précurseurs

VI. Condition de mesure des diamètres

VII. Régulation de l'appareillage pour un filage contrôlé

VIII. Traitement des microfibres collectées

IX. Taux d'hydratation des microfibres

X. Electroactivité des fibres

XI. Conclusion

## I. Position du problème

La littérature ne présente pas beaucoup d'études sur des fibres faites à partir des gels chimiques en raison principalement des difficultés rencontrées avec ce type de gel. En effet avant leur polymérisation, à l'état liquide, leur viscosité est très faible pour qu'ils soient étirés par électrofilage. Lorsque la polymérisation commence, leur viscosité augmente rapidement et le gel devient rapidement tridimensionnel (Chapitre 3 II. e) ce qui entraîne l'obstruction de la filière empêchant l'écoulement. D'autre part, polymériser le gel à l'état linéaire, sans introduction d'agent de réticulation, le filer et le réticuler ensuite présente également des inconvénients. Par exemple l'utilisation des agents de réticulation vinyliques n'est pas une solution applicable puisqu'il n'y a plus de monomères dans le gel filé pour l'étape de propagation (Chapitre 2 (II) V. b) et l'utilisation des agents de réticulation de type époxy peut affecter la structure ainsi que la biocompatibilité du polyacrylamide.

Quelques articles évoquent la fabrication des fibres de gels de PAAM. Benedetto et al. [2] ont fabriqué des fibres de PAAM réticulées par la technique de « soft lithography », une technique couteuse, qui n'est pas à notre disposition. Ils ont réussi à obtenir des fibres de 100µm à 2µm de diamètre avec une morphologie un peu plate. Ils ne mentionnent pas non plus si ces microfibres gonflent ou non.

Zhao et al [2] ont fabriqué des fibres de PAAM par électrofilage. Ils ont utilisé un gel de PAAM réticulé mais visqueux, en raison de sa faible concentration en monomère (0.3 à 3%) comme précurseur. Ils ont étudié l'effet de la concentration en monomère (0.3 à 3%) sur la morphologie et le diamètre des fibres. Ils ont pu varier la morphologie entre fibres lisses et fibres présentant des perles et les diamètres entre 20nm à 2,4µm. Dans cette étude ils n'ont pas mentionné non plus si ces microfibres se dissolvent ou non dans l'eau.

Sur la base de cette étude, nous avons utilisé, dans le premier processus d'électrofilage présenté dans le paragraphe suivant, un précurseur en gel de PAAM réticulé visqueux, avec une faible concentration en monomère (6%). Cette approche n'était pas bonne parce que le gel avait une faible rigidité mécanique, ce qui fait que lors de son gonflement il ne conservait pas sa forme.

La solution du problème du précurseur était d'utiliser des solutions de pré-gel d'acrylamide avec de faibles concentrations en amorceur et accélérateur, pour retarder ainsi le début de la polymérisation (Chapitre 3 V. c) et augmenter la viscosité de la solution par l'addition de faibles quantités du PAAM linéaire pour permettre son filage. Cette stratégie a réussi et nous avons pu ainsi fabriquer des fibres de polyacrylamide réticulé et électroactif. La

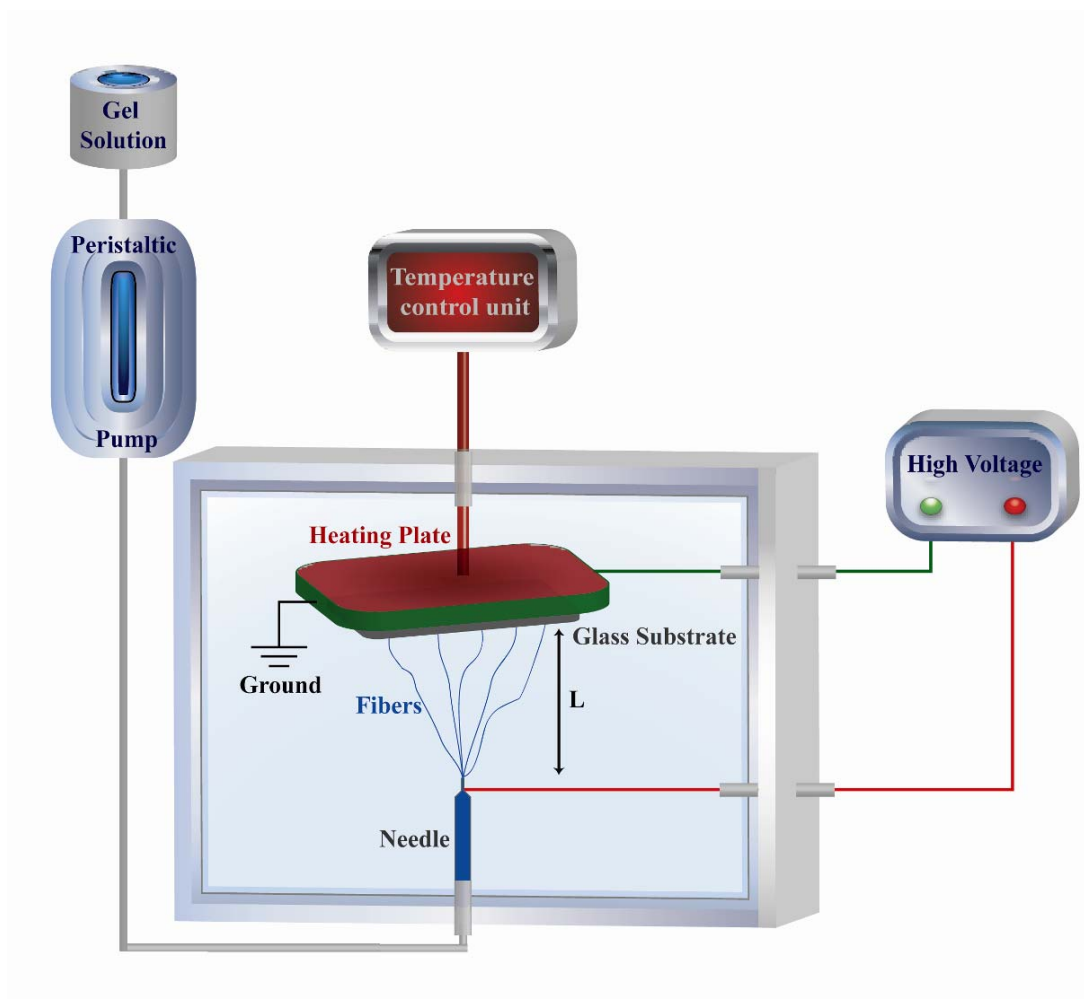
mise en place d'un nouveau processus d'électrofilage qui génère des fibres linéairement disposées sera présentée dans le paragraphe IV.

## II. Premier procédé d'électrofilage développé

Le premier procédé d'électrofilage mis en place dans notre laboratoire a permis l'obtention de fibres mais il n'a pas abouti à des résultats complètement satisfaisants.

### II. a. Présentation du dispositif

Dans ce processus le champ électrique est contrôlé par une source haute tension (Leybold 521721). La distance de la filière au collecteur est  $L = 5\text{cm}$ . Au niveau du collecteur la température est maintenue constante par un contrôleur de température. Le taux d'écoulement du gel est déterminé en utilisant la pompe péristaltique (Watson Marlow 101 U/R).



**Figure 1.** Représentation schématique du premier processus d'électrofilage.

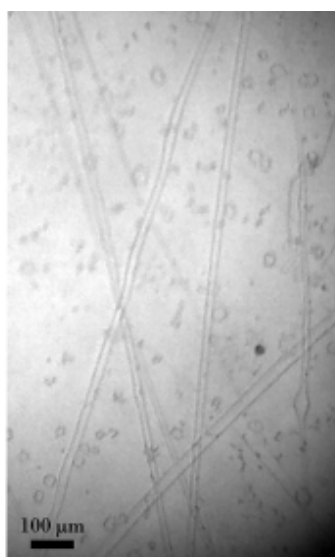
La filière en acier inoxydable (I&J Fisnar) a un diamètre intérieur de 0.6mm et un diamètre extérieur de 0.9 mm. Elle est reliée à la pompe à travers un tube en silicone de 0.5mm de diamètre intérieur et de 0.8mm de diamètre extérieur. La filière est collée sur une plaque de plexiglas et tenue par une pince métallique. Les fibres sont rassemblées sur une lame de microscope après 15 secondes d'application de la tension électrique afin de permettre au jet de se stabiliser (Figure 1).

### ***II. b. Le précurseur***

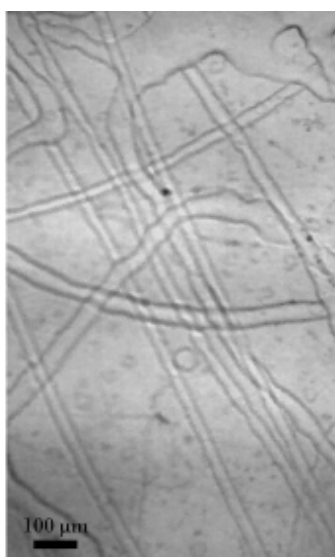
La solution de précurseur est un gel de PAAM de faible viscosité. La viscosité est changée de façon à obtenir une fibre visqueuse de 5 centimètres de longueur quand elle est mécaniquement étirée à température ambiante. La solution de gel utilisée est constituée d'acrylamide 6% (20ml), N, N'-methylenebisacrylamide 2% (350 $\mu$ l), APS 25% (400 $\mu$ l) et TEMED (100 $\mu$ l).

### ***II. c. Résultats***

La solution est électrofilée sous différentes conditions expérimentales, en variant le champ électrique, le taux de l'alimentation et la température du substrat. Pour toutes les expériences, les fibres sont collectées après 15 secondes d'application du champ électrique. Les images des fibres sont présentées dans la Figure 2.



(a) L= 5 cm, tension de 18 kV, température = 100 °C, taux d'écoulement = 5  $\mu$ l/s



(b) L= 5 cm, tension de 18 kV, température = 100 °C, taux d'écoulement = 10  $\mu$ l/s



(c) L= 5 cm, tension de 18 kV, température =120 °C, taux d'écoulement = 5  $\mu$ l/s

**Figure 2.** Fibres obtenues sous différentes conditions expérimentales

Les paramètres optimisés pour l'élaboration des fibres par électrofilage sont obtenus à une valeur de la tension égale à 18 kV, qui correspondent à un champ de 0.36 MV/m, pour une température du substrat égale à 100°C et un taux d'écoulement de 5µl/s. Le diamètre de fibres résultantes est autour de 20µm (Figure 2 (a)).

Diminuer le champ électrique permet d'obtenir des fibres jusqu'à 10 kV mais avec un diamètre plus grand (approximativement 10 fois plus grand).

Augmenter le taux de l'alimentation de 5µl/s à 10µl/s augmente le diamètre de la fibre approximativement de deux fois (Figure 2 (b)).

Une température plus élevée que la température optimale  $T=100^{\circ}\text{C}$  conduit à des fibres plus aplaties en raison de l'évaporation rapide de l'eau dans les fibres déposées (Figure 2 (c)) tandis qu'une température inférieure laisse les fibres mouillées.

## ***II. d. Discussion***

Avec le procédé présenté ci dessus nous avons réussi à obtenir des fibres de PAAM à partir d'un précurseur de PAAM à une concentration de 6% en AAM. Malgré l'obtention de la structure fibreuse, ce processus a besoin d'être amélioré puisqu'il présente plusieurs inconvénients dont les principaux sont:

- l'évaporation incomplète de l'eau: les fibres ne sèchent pas avant leur contact avec le collecteur. Elles collent les unes aux autres d'une part et sur le collecteur d'autre part.
  - l'orientation aléatoire des fibres collectées: les fibres recueillies sur le collecteur ont une orientation aléatoire et non linéaire. Cela rendra leur exploitation dans des systèmes très difficile.
  - des propriétés mécaniques faibles: les fibres ne sont par complètement réticulées. Leur étirement lors de l'électrofilage casse certaines liaisons chimiques du gel qui est déjà polymérisé et en plus la faible concentration en acrylamide les rend mécaniquement peu rigides ce qui fait que, lors de leur gonflement, les fibres ne conservent pas leur forme.
- d'où est venu la nécessité d'améliorer le dispositif afin d'obtenir des fibres linéaires bien distinctes.

### III. Méthodologie de développement du processus de filage

#### III. a. Dispositifs existants pour la production des fibres linéaires

L'électrofilage est une méthode simple et générique qui emploie un champ électrique élevé pour tirer une solution sous forme de fibres longues et uniformes. La majorité des installations classiques ne peut rassembler que des fibres orientées aléatoirement en tant que nappes non tissés.

La disposition bien-alignée et ordonnée des fibres collectées étant une étape clé pour les applications pratiques, quelques approches ont été développées dans le but d'améliorer l'arrangement des fibres assemblées.

Matthews et al. [3] ont utilisé un mandrin rotatif comme collecteur pour rassembler les fibres. En contrôlant la vitesse de rotation du mandrin, ils ont obtenu des fibres de collagène alignées le long de l'axe de la rotation. Katta et al. [4] ont utilisé un tambour rotatif formé par des fils microscopiques de cuivre comme collecteur. Les fibres recueillies sur le tambour en rotation sont bien disposées parallèlement. H.Y. Kim [5] a élaboré un procédé de fabrication d'un filament continu par électro-filage. Il a utilisé un collecteur en forme de disque tournant. Les fibres recueillies sur le collecteur sont préparées sous forme de filaments continus au moyen d'un rouleau collecteur et ensuite sont disposées sous la forme d'une toile. Li et al. [6, 7] ont fabriqué des fibres parallèles de polymère et de céramique en utilisant un collecteur composé de deux barreaux séparés par un gap d'air. Yang et al. [8] ont fabriqué des fibres alignées et des réseaux multicouches par électrofilage magnétique, où les fibres magnétisées sont étirées en parallèle sur une surface placée dans un champ magnétique.

Pour résumer, les stratégies existantes pour la fabrication des fibres parallèles par électrofilage reposent sur des innovations au niveau du collecteur, comme les collecteurs tournants, ou bien en jouant sur le champ électrique avec par exemple des barreaux parallèles. Ces méthodes peuvent générer des fibres plus ou moins alignées; cependant, ils ont toujours quelques inconvénients.

Par exemple la modification des collecteurs, tels que les disques rotatifs, est une méthode qui consomme de l'énergie et du temps; par ailleurs les fibres fabriquées par cette méthode sont mal alignées et ne peuvent pas être facilement transférées à différents types de substrats puisqu'elles seront disposées les unes sur les autres. Les techniques utilisant des champs électriques ne permettent pas la fabrication de fibres alignées sur de larges zones.

Il est donc nécessaire de trouver de nouvelles méthodes pour la fabrication des fibres bien alignées et distincts sur de grandes surfaces.



### ***III. b. Nouvelle stratégie***

La nouvelle installation mise en place est basée sur la technique classique d'électrofilage mais avec certaines modifications. L'avantage principal de cette technologie réside dans l'obtention des microfibres alignées sur des grandes surfaces par une méthode simple et à un coût réduit permettant ainsi la production efficace et économique de systèmes à base de microfibres.

L'originalité du dispositif mis en place réside dans la combinaison entre: la forme du collecteur, sa position par rapport au jet et un flux d'air chaud.

Le collecteur utilisé présente le même principe d'étirement du polymère entre deux électrodes ayant le même potentiel [6, 7], ce qui présente un moyen simple et pratique pour contrôler l'orientation des fibres collectées. Mais dans notre cas, en utilisant le même débit, nous étirons le polymère sur une surface plus grande ce qui permet une production des fibres de diamètre plus faible.

D'autre part la tête de la filière placée juste au-dessus du cadre supérieur du collecteur permet l'éjection du jet en appliquant des tensions plus faibles.

Le problème de l'évaporation du solvant, dû à la faible distance séparant le jet et le collecteur, est résolu par l'application d'un flux d'air chaud arrivant du dessous du collecteur.

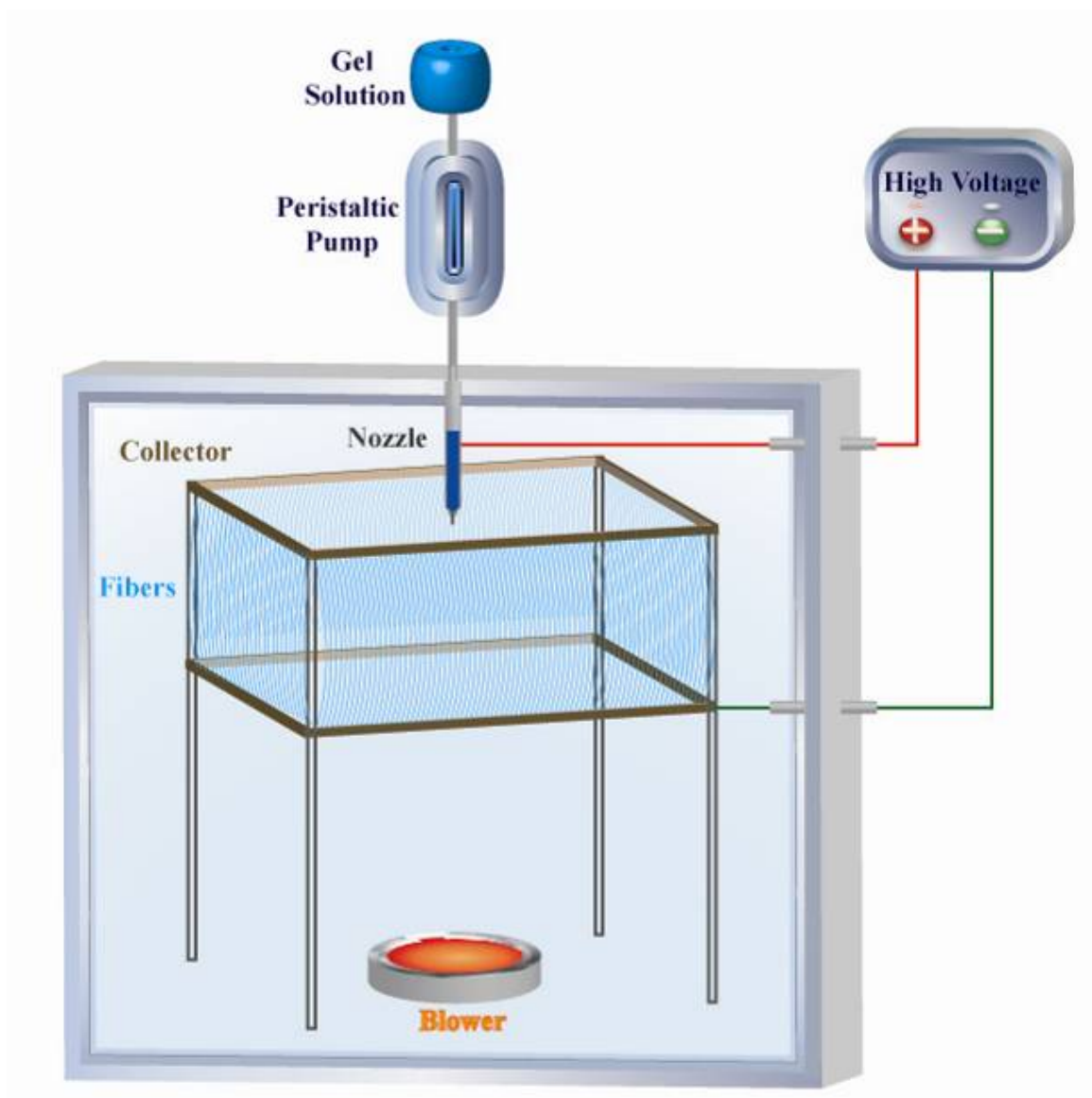
## **IV. Nouveau dispositif expérimental d'électrofilage des fibres linéaires**

Une boîte en plexiglas de dimension 60 cm 30cm x 35 cm contient une filière, un collecteur et un décapeur thermique.

Le champ électrique est contrôlé par une source de haute tension (Leybold 521721). Le débit de la solution de précurseur est déterminé par une pompe péristatique (Watson Marlow 101 U/R). La filière en acier inoxydable (I&J Fisnar) est collée sur la partie supérieure de la plaque de plexiglas et possède un diamètre intérieur à 0.6 mm et un diamètre extérieur de 0.9 mm. Elle est connectée à la pompe à travers un tube en silicone de diamètre intérieur 0.5 mm et un diamètre extérieur de 0.8mm.

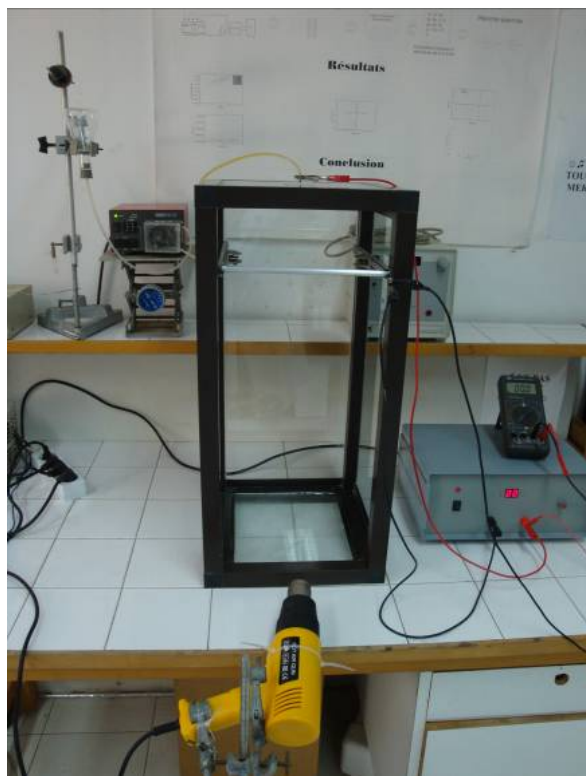
Le collecteur est formé par deux cadres en aluminium, de côtés égaux à 30cm, séparés par un « gap » d'air. La distance entre les deux cadres peut être ajustée pour contrôler la longueur des fibres, avec certaines conditions restrictives. Un fil en cuivre relie les deux cadres pour les mettre au même potentiel. Des tiges en Teflon fixent la distance entre les deux cadres et les supportent.

Un décapeur thermique à flux d'air chaud est introduit dans la partie inférieure de la boîte en plexiglas. Il est situé à 30 cm de la filière.



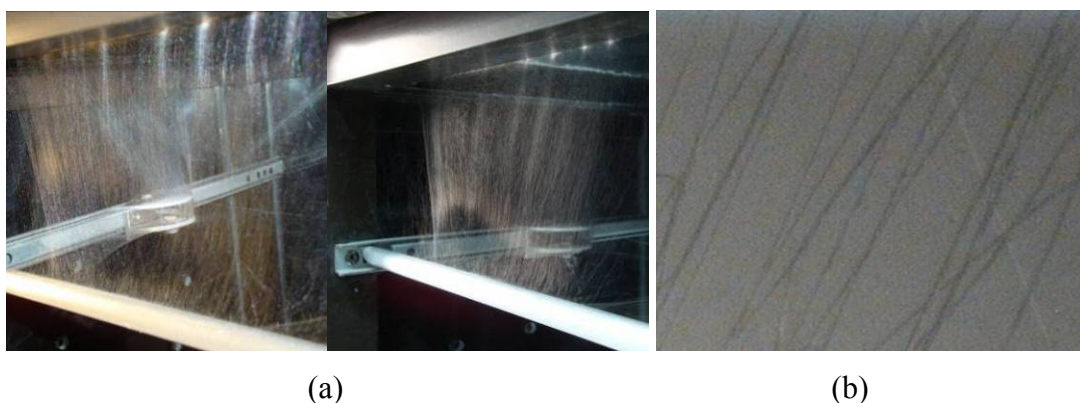
**Figure 3.** Représentation schématique du dispositif d'électrofilage.

Une fois que la tension est appliquée, un jet de polymère est éjecté de la buse. Ce jet est étiré par le champ électrique et affiné en de fines fibres. Avant leur contact avec le collecteur, ces fibres sont hautement chargées, leur trajectoire est déterminée par les interactions électrostatiques entre les fibres et le collecteur.



**Figure 4.** Photo du dispositif expérimental d'électrofilage.

Les fibres tendent alors à s'aligner afin que le couple des forces électrostatiques soit minimisé. Ainsi, les fibres se rassemblent parallèlement entre les deux cadres en aluminium (Figure 5).



**Figure 5.** (a) Photos des microfibres alignées entre les deux cadres du collecteur (b) Photo sous microscope optique des microfibres collectées.

## V. Solutions de précurseurs

La solution polymère utilisée comme précurseur est constituée d'une solution initiale de pré-gel à laquelle est ajouté un gel de PAAM linéaire. Le PAAM linéaire augmente la viscosité de la solution pré-gel permettant ainsi son filage.

La solution initiale de pré-gel est constituée du monomère acrylamide, l'agent de réticulation BIS, l'amorceur APS et l'accélérateur TEMED. L'amorceur et l'accélérateur sont utilisés en (de) faibles quantités pour retarder le début de la polymérisation afin d'éviter la gélification de la solution dans le tube durant son filage.

Trois gels de PAAM linéaire (PAAML) non réticulés (ne contenant pas de BIS) sont utilisés pour le contrôle de la viscosité et sont représentés dans le Tableau 1. Les masses molaires sont mesurées par chromatographie (Annexe 3). Les mesures de la viscosité sont faites en utilisant le rhéomètre « Rheometric Scientific RM 265 ».

**Tableau 1.** Gels de PAAM linéaires non réticulés.

Gel	Composition	Masse molaire moyenne	Viscosité (Pa.s)
<b>10 %</b>	20ml AAM 10%, 100µl APS, 20 µl TEMED	4.171e+05 g/mol	15x10 <sup>-3</sup>
<b>20 %</b>	20ml AAM 20%, 100µl APS, 20 µl TEMED	1.156e+06 g/mol	300x10 <sup>-3</sup>
<b>30 %</b>	20ml AAM 30%, 100µl APS, 20 µl TEMED	7.774e+06 g/mol	~

Le gel 30% a été choisi puisque nous arrivons à obtenir des solutions de plus grande viscosité avec de plus faibles quantités de ce gel. Comme nous pouvons atteindre facilement les autres viscosités des gels 10% et 20% ce qui assure une plus large gamme de viscosité pour effectuer les études.

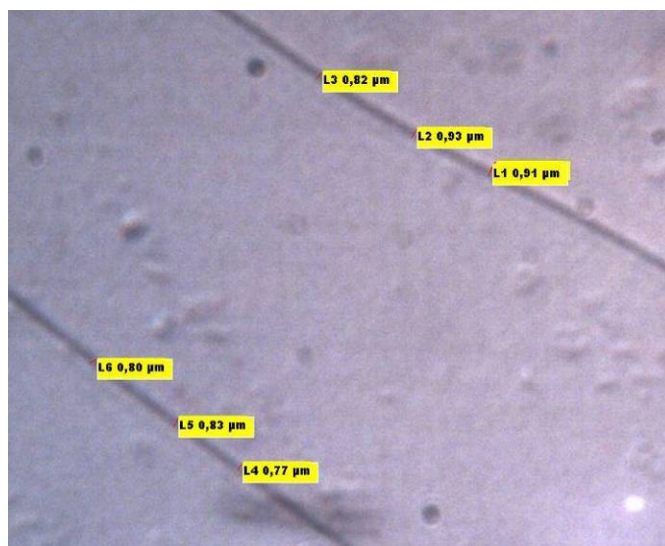
Les compositions des différentes solutions précurseurs utilisées sont présentées dans le Tableau 2.

**Tableau 2.** Les solutions précurseurs.

Solution	PAAML	AAM	Bis (µl)	AP (µl)	TEMED (µl)	Viscosité (Pa.s)
<b>V1</b>	1 ml PAAML (30%)	100ml AAM (27%)	1250	100	40	5x10 <sup>-3</sup>
<b>V2</b>	1.5 ml (30%)	100ml AAM (27%)	1250	100	40	7x10 <sup>-3</sup>
<b>V3</b>	2.7 ml (30%)	100ml AAM (27%)	1250	100	40	17x10 <sup>-3</sup>
<b>V4</b>	5.55 ml (30%)	100ml AAM (27%)	1250	100	40	55x10 <sup>-3</sup>
<b>V5</b>	8.3 ml (30%)	100ml AAM (27%)	1250	100	40	130x10 <sup>-3</sup>
<b>V6</b>	16.6 ml (30%)	100ml AAM (27%)	1250	100	40	350x10 <sup>-3</sup>
<b>G125</b>	5.55 ml (30%)	100ml AAM (27%)	1250	100	40	55x10 <sup>-3</sup>
<b>G250</b>	5.55 ml (30%)	100ml AAM (27%)	2500	100	40	55x10 <sup>-3</sup>
<b>G500</b>	5.55 ml (30%)	100ml AAM (27%)	5000	100	40	55x10 <sup>-3</sup>

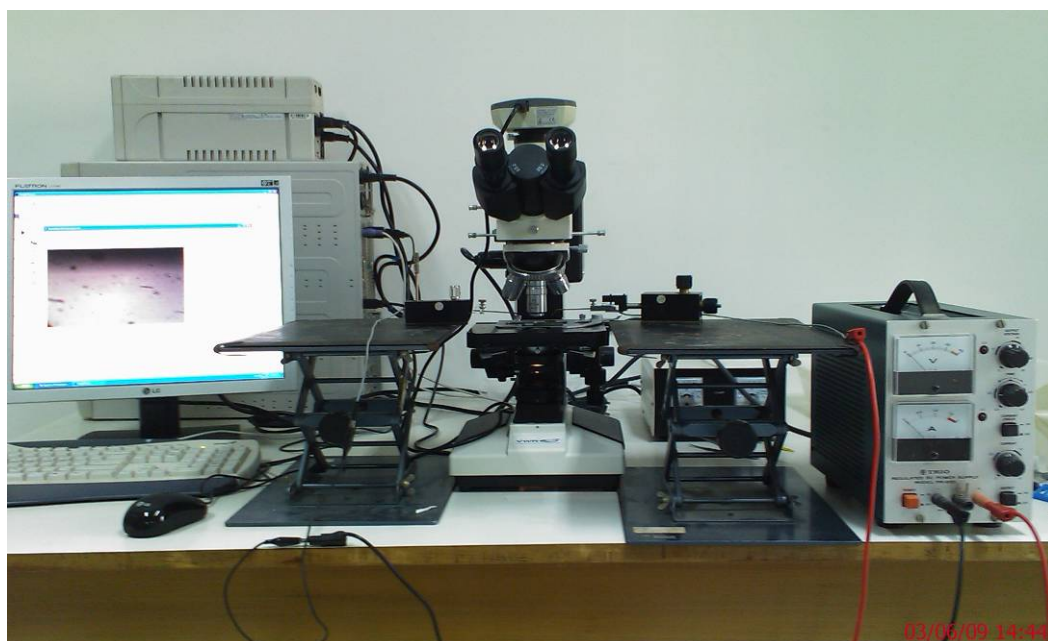
## VI. Condition de mesure des diamètres

Chaque point des graphes correspond à la valeur moyenne des mesures faites sur 10 fibres. Pour chaque fibre le diamètre est mesuré en trois points distincts. Les photos sont prises par le microscope optique VWR L2001 relié à une caméra CMEX DC3200. Les mesures des diamètres sont faites en utilisant le programme Image Focus. Notons que les mesures des diamètres sont effectuées après l'électrofilage et avant le recuit des fibres.



**Figure 6.** Photos de deux fibres vues sous microscope optique.

L'électroactivité des fibres est testée en utilisant Signatone (Model S-725) comme électrodes. Les électrodes sont reliées à un générateur de fréquence.

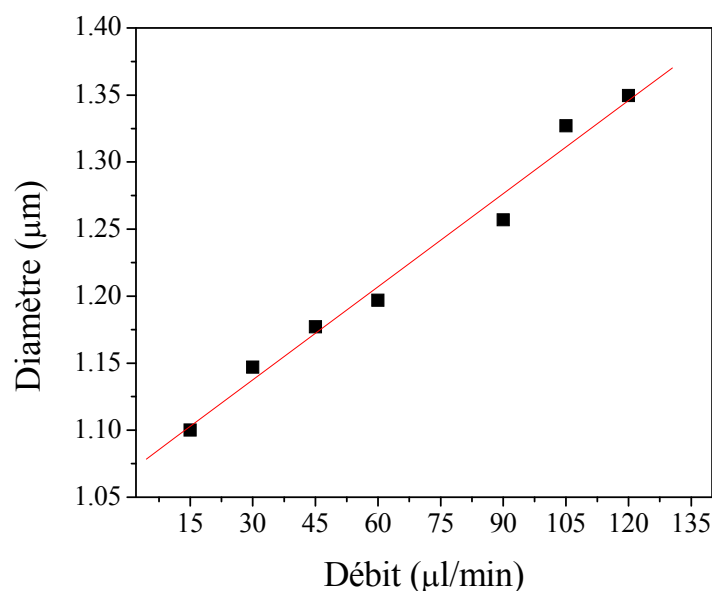


**Figure 7.** Photo du montage de mesure de l'électroactivité.

## VII. Régulation de l'appareillage pour un filage contrôlé

Dans le but d'évaluer un mode de régulation de l'appareillage permettant un filage contrôlé des fibres de PAAM plusieurs études sont faites.

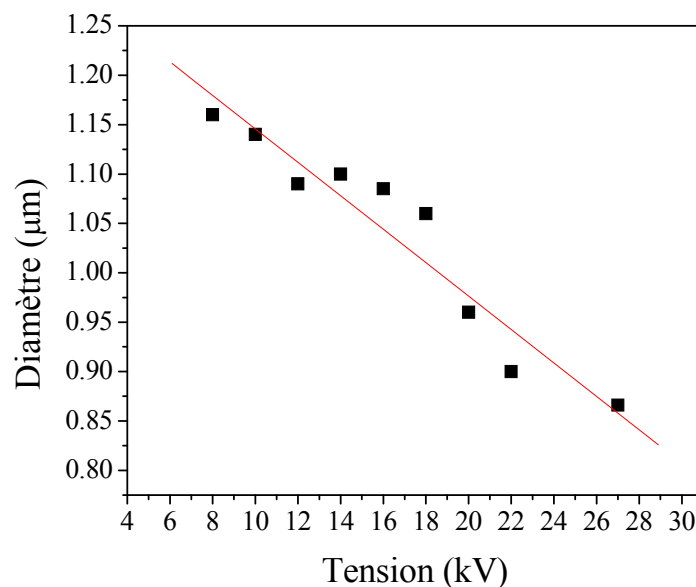
L'effet du changement du débit de la solution précurseur est étudié tout en maintenant constants les autres paramètres (viscosité, tension, composition du gel). La solution de précurseur (V1) est utilisée dans ces mesures, la tension électrique est de 14 kV, la distance entre les cadres de collecteur est de 10 cm, la filière est placée au milieu du cadre supérieur du collecteur. Les résultats représentés dans la Figure 8 montrent que le diamètre des fibres collectées augmente linéairement avec le débit de la solution polymère. En faisant varier le débit entre 15  $\mu\text{l}$  et 120  $\mu\text{l}$  par minute, le diamètre change de 25%.



**Figure 8.** Variation du diamètre des fibres en fonction du débit. La ligne représente l'ajustage (fit) linéaire entre les différents points.

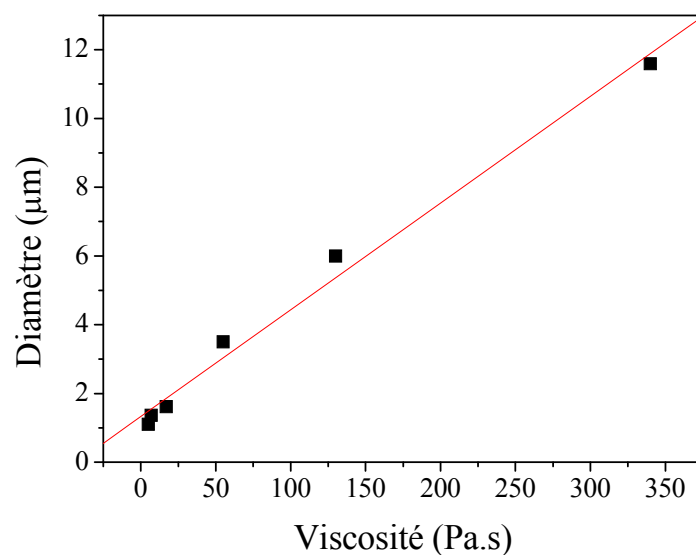
L'effet de la tension appliquée sur les diamètres des fibres est étudié. La valeur de la tension appliquée est variée tout en maintenant constants les autres paramètres (viscosité, débit, composition du gel). La solution de précurseur (V1) est utilisée dans ces mesures et le débit est de 15  $\mu\text{l}$  par minute.

Les résultats illustrés dans la Figure 9 montrent qu'en augmentant la valeur de la tension appliquée, le diamètre des fibres collectées diminue. La variation du diamètre atteint les 35% entre 8 et 28 kV. Au dessous de 8 kV les forces électrostatiques appliquées ne surmontent pas la tension superficielle de la solution polymère et il n'y a pas de formation de jet.



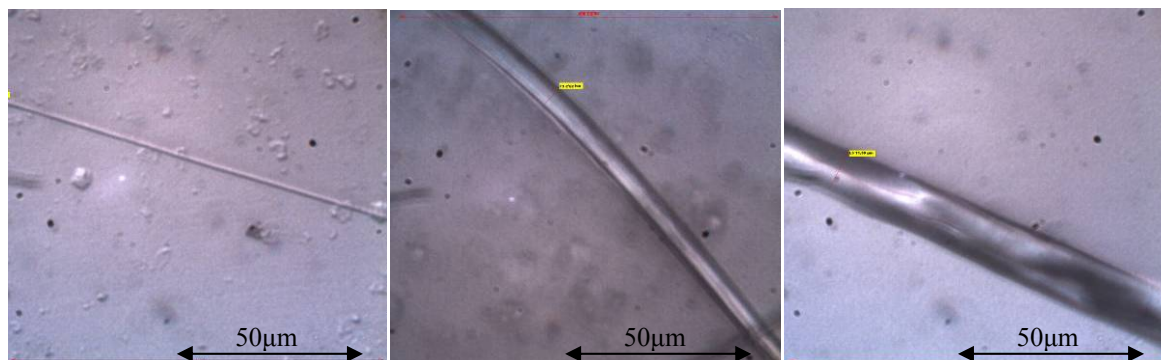
**Figure 9.** Variation du diamètre des fibres en fonction de l'intensité de la tension appliquée. La ligne représente l'ajustage (fit) linéaire des différents points.

L'effet de la viscosité de la solution précurseur sur le diamètre des fibres générées est évalué en filant les solutions (V1) à (V6) ayant différentes concentrations en PAAM linéaire (viscosités) tout en maintenant les autres paramètres fixes: débit, tension, composition du gel). Les expériences sont faites à un débit de 90 µl par minute sous une tension de 14 kV.



**Figure 10.** Variation du diamètre des fibres en fonction de la viscosité de la solution de précurseur. La ligne représente l'ajustage (fit) linéaire des différents points.





**Figure 11.** Photos sous microscope optique des microfibres provenant des précurseurs (a) V1, (b) V5, (c) V6.

Le diamètre des fibres augmente lorsque la viscosité du précurseur augmente. Les solutions contenant moins de 1% de PAAM linéaire ont une très faible viscosité. Lors de leur filage, elles conduisent à la formation de(s) gouttelettes et non de fibres.

Les solutions contenant plus que 16.6 % de PAAM linéaire sont très visqueuses. Elles sont difficilement étirées par le champ électrique, même avec des tensions de 28 kV. Elles aboutissent alors à la formation de grosses fibres qui sont assez lourdes à être portées entre les deux cadres du collecteur.

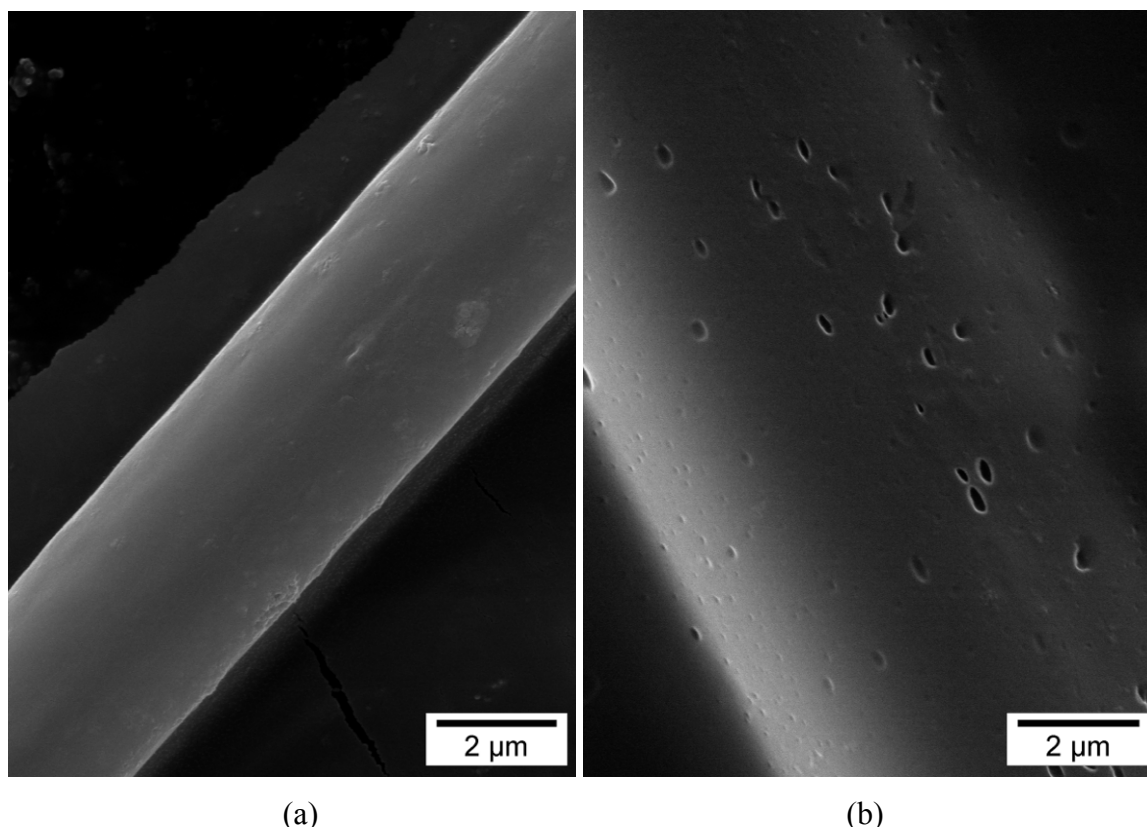
### VIII. Traitement des microfibres collectées

Les microfibres recueillies sur le collecteur ne sont pas encore réticulées. La faible concentration en amorceur et en accélérateur de la solution polymère ainsi que l'étirage dans l'air expose les microfibres à l'oxygène atmosphérique et retarde leur polymérisation. Notons que la solution de précurseur gélifie en 30 minutes à partir de sa préparation tandis que les fibres provenant de cette solution ne gélifient pas, même après trois jours. Cela peut être dû aussi à l'évaporation d'une proportion importante de l'eau de la solution durant le filage ce qui limite la diffusion des substances et retarde la polymérisation.

Les microfibres collectées sont alors recuites au four à une température de 125°C pour une durée de 4 heures pour assurer leur gélification ainsi que leur réticulation. Après recuit, les fibres se sont contractées en raison du séchage complet de l'eau et de leur réticulation.

Une fois réticulées, les microfibres sont insolubles dans l'eau et dans tout solvant organique, comme c'est le cas du PAAM polymérisé en masse. Elles sont alors mises dans l'eau pour dissoudre le PAAM linéaire contenu dans leur structure. Puis elles sont hydrolysées dans une solution basique de NaOH 1M et hydratées pour qu'elles gonflent.

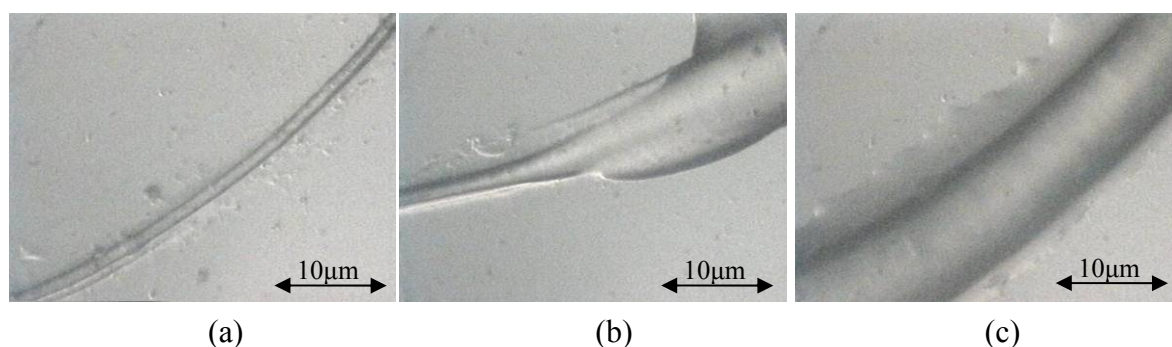




**Figure 12.** Photos en microscopie à balayage : (a) Microfibre G125 après recuit avant hydrolyse et hydratation, (b) Micro fibre hydrolysée et complètement hydratée puis séchée.

### IX. Taux d'hydratation des microfibres

Les fibres provenant de la solution de précurseur G125 gonflent de 8.3 fois en diamètre et augmentent de 24 fois en masse tandis que les fibres provenant de la solution G250 gonflent de 6 fois en diamètre et augmentent de 10.3 fois en masse tandis que les fibres provenant de la solution G500 gonflent 4 fois en diamètre et augmentent de 7 fois en masse.

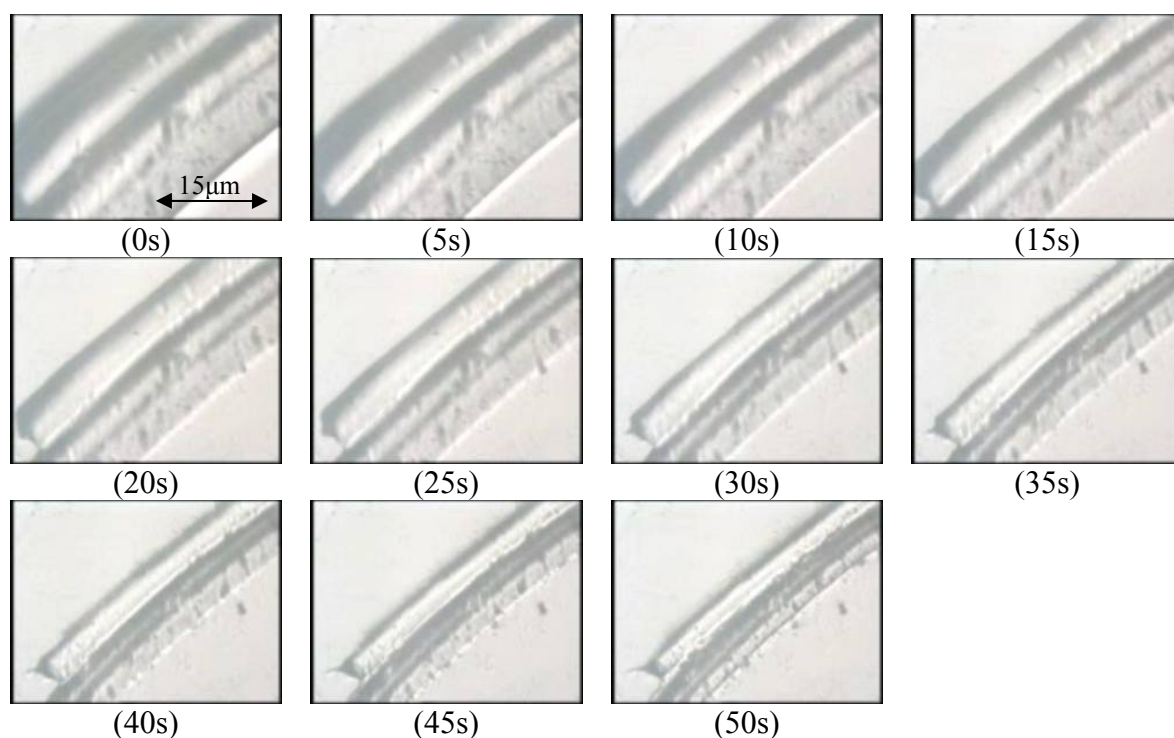


**Figure 13.** Photos d'une microfibre G125 (a) Avant hydratation, après hydrolyse, à l'état sec (b) Durant l'hydratation (c) Hydratée.

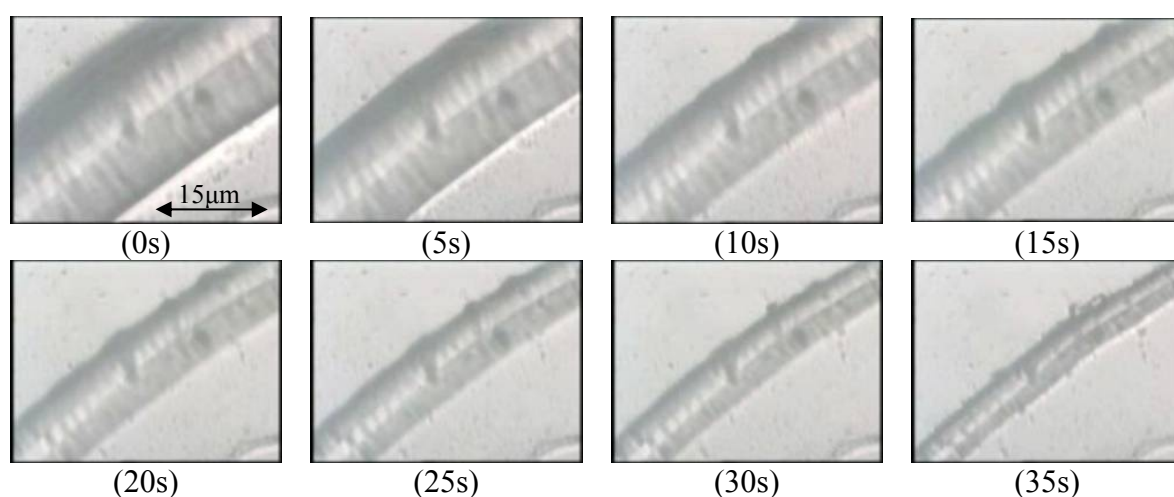
Le contrôle du taux d'hydratation des fibres par l'ajustement des concentrations des précurseurs en agent de réticulation permet de contrôler les propriétés mécaniques de telles

fibres. Des taux d'hydratations plus faibles signifient des taux de réticulations plus grands et donc de meilleures propriétés mécaniques. Les microfibres utilisées dans les études ultérieures proviennent du précurseur G125.

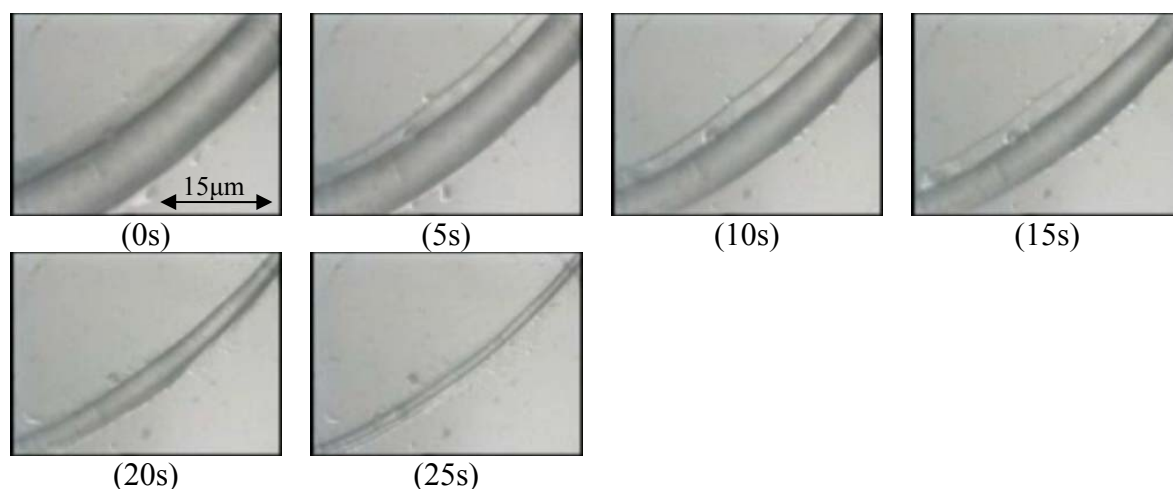
Nous remarquons que, sans aucune stimulation autre que leur exposition à l'air, les fibres hydratées sèchent très rapidement ce qui nous a amené à étudier l'effet de la disposition des fibres sur le temps de rétrécissement des fibres dans l'air ambiant.



**Figure 14.** Retrait de trois fibres disposées linéairement.



**Figure 15.** Retrait de deux fibres disposées linéairement.



**Figure 16.** Retrait d'une fibre disposée linéairement

La disposition géométrique des fibres varie la surface de leur exposition à l'air et par la suite leur facilité à sécher. Une fibre seule sèche en 25 secondes, deux fibres disposées en parallèle sèchent en 35 secondes et trois fibres disposées en parallèle sèchent en 50 secondes.

Cela n'aura pas de grands effets sur leur réponse lorsqu'elles seront employées dans la structure présentée au chapitre précédent, puisqu'elle travaillera dans un milieu aqueux, dans lequel les fibres seront toutes entourées du liquide. Mais cela rend très difficile l'étude de leur réponse à une stimulation électrique à l'air ambiant tout comme cela limite leur utilisation dans d'autres dispositifs adaptés pour un fonctionnement hors des milieux aqueux.

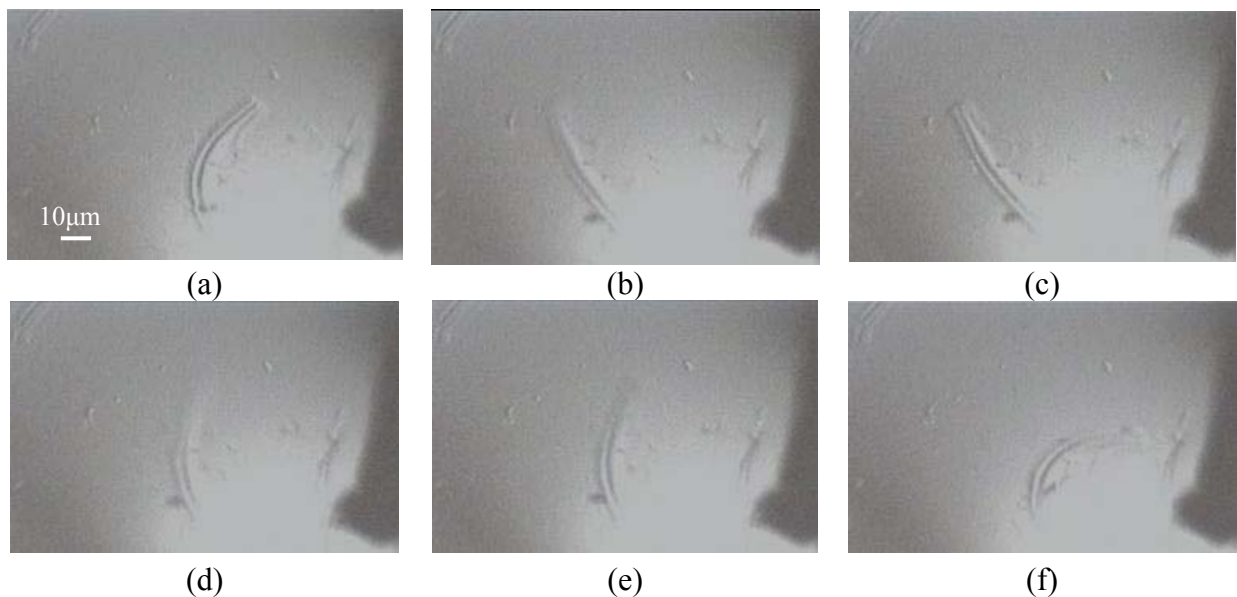
## X. Electroactivité des fibres

Des fibres hydratées de diamètre égal à  $5\mu\text{m}$  sont placées sur une lame de microscope avec un peu d'eau pour éviter leur séchage. Les électrodes sont placées de part et d'autre de la fibre. Lorsqu'une tension électrique est appliquée, les microfibres hydratées se déplacent instantanément vers l'électrode positive. Elles décrivent une série de cycles en variant leur sens de courbature (ou de déplacement) simultanément avec la variation de la polarisation (Figure 17).

Dans un premier temps la tension électrique est variée entre 100 mV et 10 V sous la fréquence de 1Hz. Le mouvement des microfibres est instantané, la réduction du potentiel d'activation à 100 mV montre l'efficacité de la réduction de la dimension de l'hydrogel sur l'amélioration de son temps de réponse. La durée d'un cycle est quasiment la même vu le changement de la polarisation, qui est imposé par la fréquence mais le déplacement varie avec l'intensité de la tension appliquée. Alors durant la même durée de temps, lorsque l'intensité de la tension électrique augmente, le déplacement de la fibre devient plus important (Figure

18). Le déplacement durant un cycle de mouvement, étant défini comme étant la distance entre les deux positions maximales du bout libre de la microfibre, varie entre  $13.8\mu\text{m}$ ,  $21.3\mu\text{m}$  et  $81.2\mu\text{m}$  pour les tensions de 2V, 4V et 8V.

Ensuite la tension est maintenue constante à 3V et la fréquence est variée de 0.5 Hz à 20 Hz. Lorsque la fréquence augmente les cycles de déplacement de la fibre deviennent plus rapides avec des déplacements moins importants. Le changement rapide de la polarisation induit par l'augmentation de la fréquence limite le déplacement des microfibres mais indique aussi que leur réponse est induite en moins de 0.05 seconde.



**Figure 17.** Électroactivité d'une microfibre soumise à une tension de 6V sous une fréquence de 1Hz. (a) position initiale (b) (c) déplacement vers l'électrode positive (d) (e) changement de la polarisation (f) déplacement vers l'électrode positive.

Video 1V 1Hz

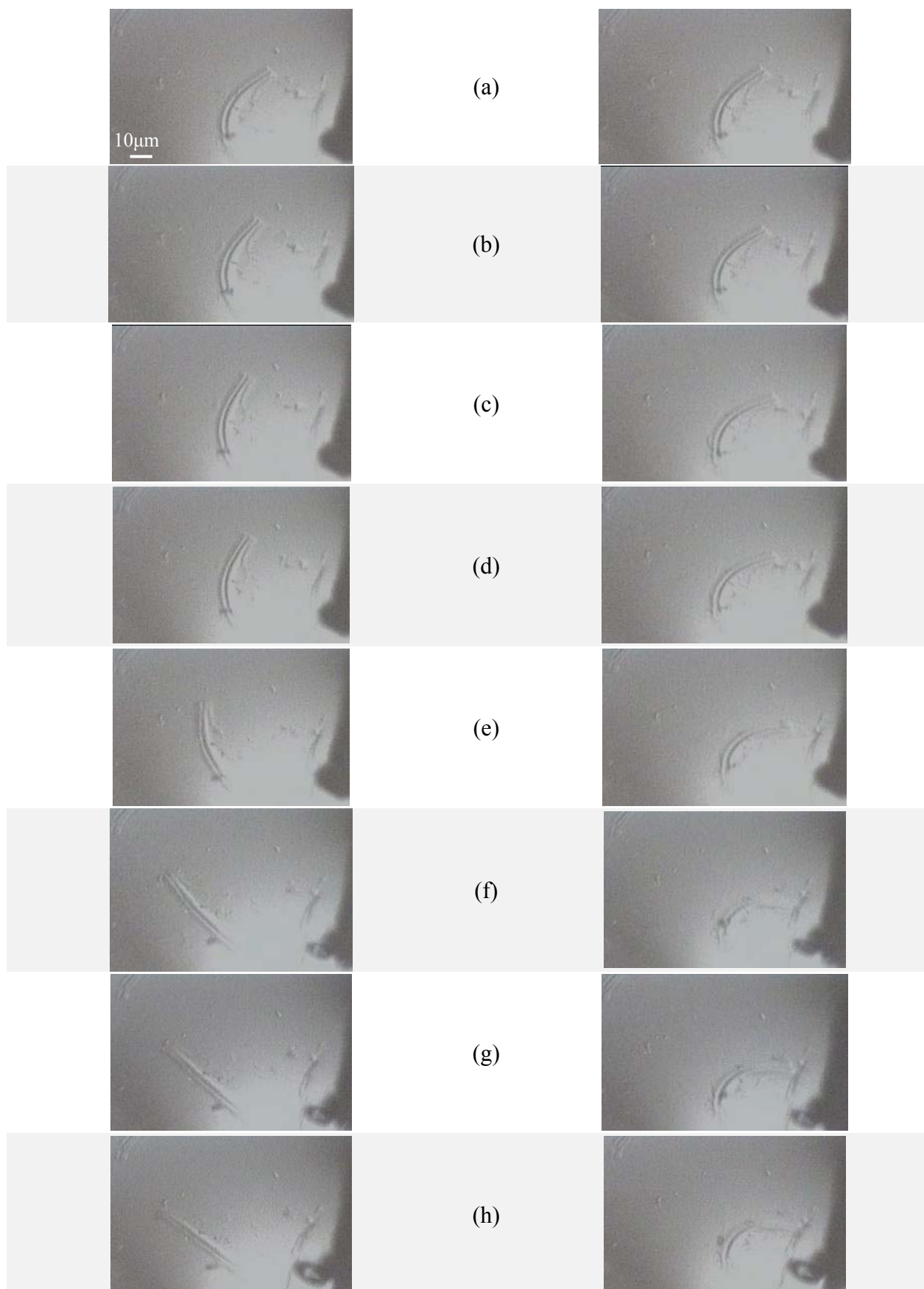
Video 4V 1Hz

Video 10V 1Hz

Video 0.5 Hz 3V

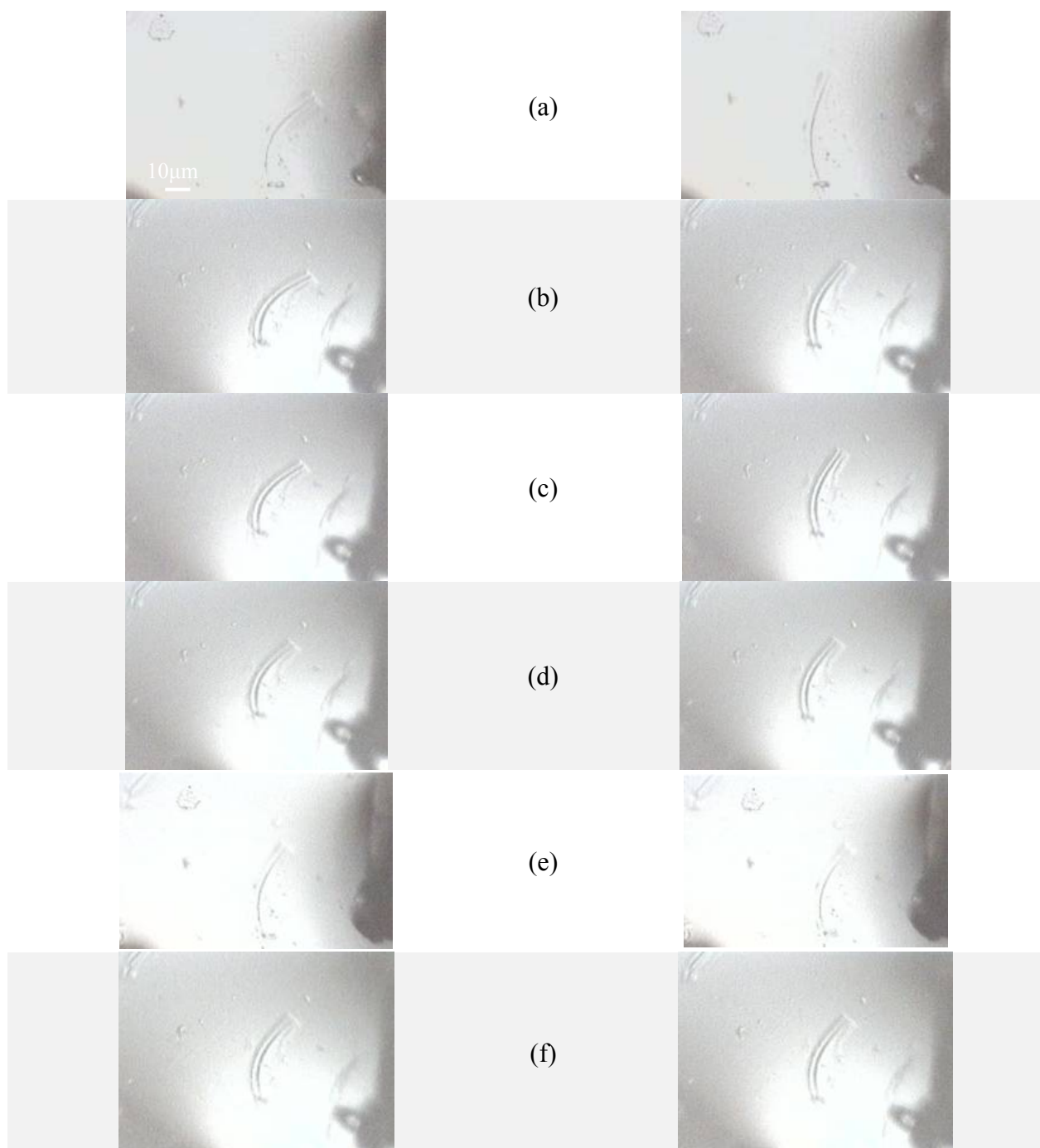
Video 3Hz 3V

Video 20Hz 3V



**Figure 18.** Déplacement maximal d'une microfibre soumise à des intensités différentes de la tension électrique (a) 1V, (b) 2V, (c) 3V, (d) 4V, (e) 5V, (f) 6V, (g) 7V, (h) 8V sous une fréquence de 1Hz.





**Figure 19.** Déplacement maximal d'une microfibre soumise à une tension constante de 3 V et à des fréquences différentes (a) 0.5Hz, (b) 2Hz, (c) 3Hz, (d) 5Hz, (e) 10Hz, (f) 20Hz.

## XI. Conclusion

Cette partie présente deux grandes nouveautés technologiques. La mise au point d'un processus d'électrofilage pour la fabrication des micros à nanofibres linéairement disposées et la fabrication des microfibres en hydrogel réticulées chimiquement et électroactives.

Le processus d'électrofilage collecte les fibres linéaires sur des larges surfaces permettant ainsi leur exploitation ultérieure dans différents systèmes.

Les microfibres avec différents taux de réticulations « hydratation » sont préparées et leur électroactivité est testée. De telles fibres peuvent révolutionner un grand nombre d'applications des hydrogels qui étaient toujours limités par leur faible temps de réponse. Dans le domaine d'application du muscle artificiel, la première étape dans la réalisation de notre architecture est accomplie. Nous avons réussi à échapper à l'anticipation principale l'application du PAAM avec la fabrication des microfibres réticulées et électroactives.

### Références:

- [1] F. Di Benedetto, A. Biasco, D. Pisignano, R. Cingolani, *Patterning polyacrylamide hydrogels by soft lithography*, Nanotechnology **16** (2005) 165–170.
- [2] Y. Zhao, Q. Yang, X. Lu, C. Wang, Y. Wei, *Study on correlation of morphology of electrospun products of polyacrylamide with ultrahigh molecular weight*, Journal of polymer science: Part B: Polymer physics **43** (2005) 2190–2195.
- [3] J. Matthews, G. Wnek, D. Simpson, G. Bowlin, *Electrospinning of collagen nanofibers*, Biomacromolecules **3** (2002) 232.
- [4] P. Katta, M. Alessandro, R. Ramsier, G. Chase, *Continuous electrospinning of aligned polymer nanofibers onto a wire drum collector*, Nano letters **4** (2004) 2215.
- [5] H.Y. Kim, *Procédure de fabrication d'un filament continue par électro-filage et filament continu fabriqué de cette manière*, Patent N°. WO/2006/129910, (2006).
- [6] D. Li, Y. Wang, Y. Xia, *Electrospinning of polymeric and ceramic nanofibers as uniaxially aligned arrays*, Nano letters **3** (2003) 1167.
- [7] D. Li, Y. Wang, Y. Xia, *Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel*, Advanced materials **16** (2004) 361.
- [8] D. Yang, B. Lu, Y. Zhao, X. Jiang, *Fabrication of aligned fibrous arrays by magnetic electrospinning*, Advanced materials **19** (2007) 3702.

## Conclusion générale

---

En faisant une approche biomimétique une nouvelle conception d'un muscle artificiel à base d'hydrogel de Polyacrylamide, un matériau électroactif, biocompatible et non biodégradable, est proposée. Le prototype est constitué de microfibre d'hydrogel disposés en faisceau et gainées d'un film polymérique conducteur assurant une alimentation originale des fibres permettant ainsi de maximiser leur contraction longitudinale. Cette architecture surpasserait les modèles existants en offrant une contraction longitudinale uniforme, des temps de réponse rapides et une plus grande résistance à la rupture.

L'électroactivité de l'hydrogel est étudiée et une nouvelle méthode de caractérisation de son mode de fonctionnement est développée pour démontrer les phénomènes physico-chimiques responsables de son recourbement.

Les conditions de synthèse de l'hydrogel sont optimisées pour permettre leur électrofilage sous forme de microfibre qui était l'étape la plus difficile du travail.

Un nouveau dispositif d'électrofilage qui présente une avancée dans le tissage des nano et microfibres polymérique est mis en place. La conception ingénieuse d'un collecteur destiné à recueillir linéairement les fibres sans les endommager ni les enchevêtrer permet de relever les défis technologiques liés à cette technique émergente en laboratoire comme en industrie. Ainsi que l'adaptation du dispositif pour la mise en forme des fibres polymérique chimiquement réticulées présente une avancée qui peut servir à une foule d'applications complètement différentes dans le domaine des actuateurs et des capteurs opérant dans des milieux aquatique et biologique.



## **Perspectives**

---

- I. Polymérisation photochimique
- II. Couche conductrice de gel
- III. Étude de la biocompatibilité du gel
- IV. Pompe non - mécanique pour la filtration de l'eau

Ce sujet ouvre la porte à différentes perspectives. Les travaux rapportés dans ce mémoire constituent le point de départ d'une série d'études qui ont été abordées et mériteront d'être développées compte tenu de leurs applications potentielles.

## **I. Polymérisation photochimique**

La polymérisation chimique du gel de polyacrylamide a été présentée dans cette thèse et étudiée en détail. Il est important de noter que la photopolymérisation du polyacrylamide est aussi possible et a été aussi étudiée.

Dans la photopolymérisation, l'amorceur APS est remplacé par la Riboflavine connu sous le nom de Vitamine B2.

La Riboflavine se photodécompose dans une solution aqueuse sous l'effet d'une lumière UV de longueur d'onde  $\lambda$  comprise entre 268nm et 373nm pour donner la leucoflavine. Les traces d'oxygène présentes dans la solution oxydent la leucoflavine avec la génération de radicaux libres qui initient la polymérisation de l'acrylamide. Aucun radical libre n'est formé en l'absence de l'oxygène.

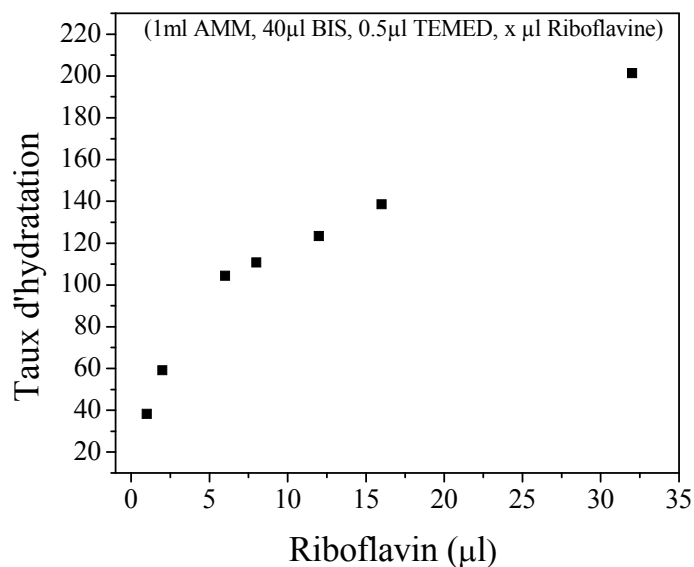
Nous avons photopolymérisé des gels avec différents taux de Riboflavine et nous avons étudié l'effet de cette variation sur le taux d'hydratation des gels résultants après hydrolyse complète.

Nous avons utilisé l'Acrylamide 30%, le BIS 2%, la Riboflavine 1% dans l'eau distillée et le TEMED. La photopolymérisation est faite sous une lampe UV (Ref. Matériel: VL-115.L, filtre avec support: FS115.L) de longueur d'onde 365nm et de puissance  $W_{réelle}=0.9$  mW. La distance source-échantillon est de 2cm, le temps d'exposition est de 12 heures et l'épaisseur de la solution pré-gel est de 1cm.

Comme dans le cas de l'APS le taux d'hydratation augmente avec la concentration en Riboflavin (Figure 1).

Des fibres photochimiquement polymérisées peuvent être préparées à partir d'une solution de précurseur composée de l'Acrylamide, BIS, Riboflavin et TEMED avec une viscosité contrôlée par le PAAM linéaire comme nous l'avons vu dans le Chapitre 6.

Les fibres résultant de l'électrofilage de ce précurseur seront ensuite réticulées en les exposants à la lampe UV puisque la Riboflavine est photosensible.



**Figure 1.** Variation du taux d'hydratation des hydrogels en fonction de leur concentration en Riboflavine.

Les avantages du Riboflavine sur l'APS sont:

- L'obtention d'un gel plus biocompatible, parce que ne comportant pas d'ions  $\text{SO}_4^{2-}$ ,
- Le contrôle parfait du début de la polymérisation, puisqu'elle ne peut être initiée que lorsque le gel est illuminé,
- La réduction de l'effet inhibiteur de l'oxygène atmosphérique, qui sera consommé par la leucoflavine pour générer des radicaux libres.

Nous n'avons pas eu la chance de compléter cette étude puisque les gels étaient polymérisés sous UV en France tandis que le processus d'électrofilage était mis au point au Liban où nous n'avions pas à notre disposition de lampe UV de longueur d'onde convenable pour l'activation de la Riboflavine. Le déplacement des échantillons entre les deux pays implique des risques de sécurité depuis que l'acrylamide est classé cancérigène et ne peut être transporté librement.

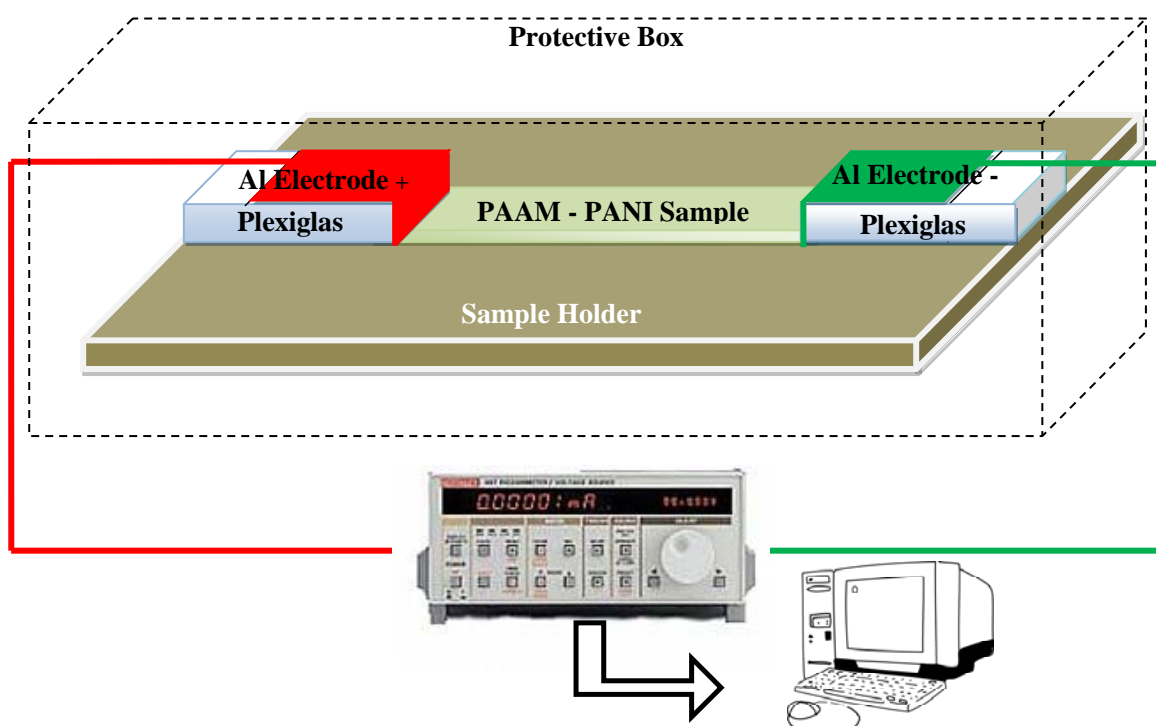
## II. Couche conductrice de gel

La première étape dans la réalisation de notre architecture du muscle artificiel est déjà accomplie par la génération des microfibres électroactives mimant le mouvement des fibres musculaires naturelles. La seconde étape sera donc de développer une couche conductrice de gel qui pourra porter ces fibres et leur fournir la stimulation nécessaire à leur activation.

Puisque les variations volumiques des structures de gel sont contrôlées par excitation électrique, le développement d'une couche conductrice, adhésive et flexible en gel permettra:

- D'assurer une large surface de conduction de l'électricité et de stimulation du gel améliorant ainsi son temps de réponse.
- De maintenir la structure du gel tout en se déplaçant avec la structure permettant ainsi de renforcer ses propriétés mécaniques.

Comme première étape de l'élaboration d'une membrane conductrice, le transport de charges de différents mélanges polyacrylamide et polyaniline (PANI) à l'état sec est déterminé à partir des mesures des caractéristiques courant-tension.



**Figure 2.** Représentation schématique du montage de mesure de la conductivité.

Pour l'élaboration des échantillons, deux solutions ont été préparées séparément. La solution 1 pour former le polyacrylamide (1ml Acrylamide, 2 $\mu$ l BIS, 10 $\mu$ l APS, 5 $\mu$ l TEMED) et la solution 2 pour former la polyaniline (1ml Aniline, 300 $\mu$ l APS). Après deux minutes la solution 2 a été versée lentement et mélangée dans la solution 1 dans trois rapports différents (1ml PAAM / 1ml PANI, 1ml PAAM / 0.5ml PANI, 1ml PAAM / 0.2ml PANI).

Chacun des mélanges résultants est étalé sur une lame de microscope en verre pour acquérir la polymérisation complète. Après séchage complet des couches les caractéristiques courant-

tension des échantillons sont mesurées à l'aide d'une source de tension « Keithley 487 picoampèremètre » (Figure 2).

La conductivité des gels augmente de  $17.2 \times 10^{-6}$  à  $12.3 \times 10^{-5}$  à  $17 \times 10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup> quand la concentration de PANI augmente dans le mélange de 16.6% à 33.3% à 50%.

Cette étude devrait être développée en détail puisque nous devons veiller à employer une quantité appropriée de PANI afin de rester dans une gamme biocompatible. Trouver un compromis entre conductivité et biocompatibilité sera un pas important avant l'association de la membrane aux fibres.

Une fois que la couche adhère à la structure, son épaisseur doit varier et l'effet de ces variations sur le taux de mouvement de la structure sera étudié.

Les polymères présentant des propriétés électriques peuvent révolutionner le domaine de la fabrication de muscle artificiel comme d'autres domaines technologiques.

### III. Étude de la biocompatibilité du gel

Après le développement de l'architecture du muscle, l'étape la plus importante sera l'introduction de ce muscle à l'intérieur du corps animal dans un premier temps.

L'étude de la biocompatibilité de notre matériau et la possibilité de son utilisation comme matériau de remplacement dans un milieu biologique constitue alors une étape indispensable pour l'avancement des travaux.

Un projet intitulé « *Étude de la Biocompatibilité d'un Gel de Polyacrylamide Electroactif* » financé par l'Université Libanaise et le CNRS Libanais commencera l'année prochaine et ses études s'étaleront sur deux ans. Le but de ce projet est de prouver la biocompatibilité et la stabilité in vivo du gel de polyacrylamide électroactif développé dans notre laboratoire, ainsi que la mise au point des concentrations physiologiques injectables dans un milieu biologique afin de poursuivre les recherches entreprises pour l'utilisation de ce gel en tant que muscle artificiel.

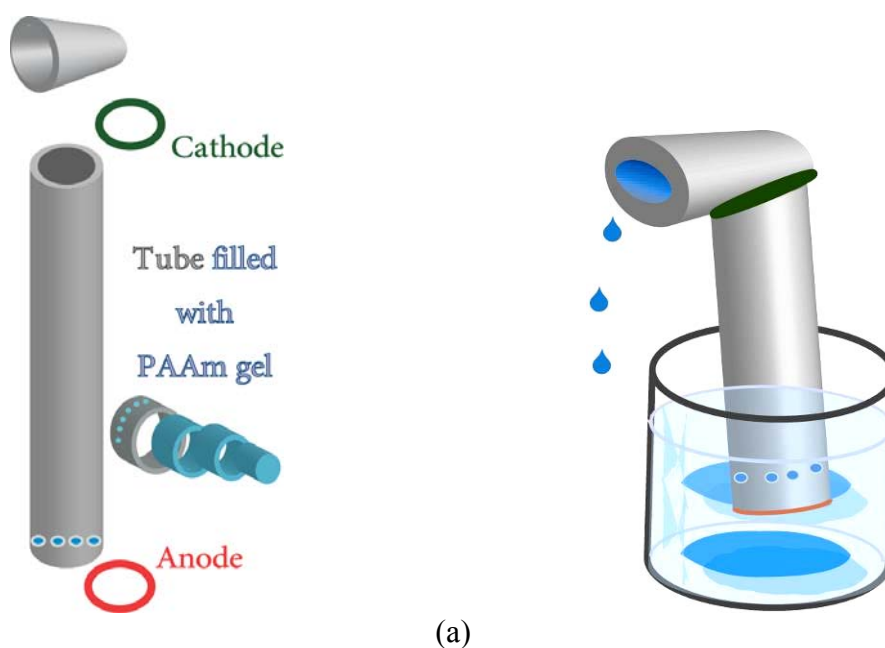
À noter que l'étude de l'effet de ce gel à différentes concentrations d'acrylamide serait très intéressante, ainsi que la recherche de la concentration physiologique la plus adéquate du point de vue électroactif, et d'autres concentrations pour des applications dans le domaine de la chirurgie reconstructive.

#### IV. Pompe non - mécanique pour la filtration de l'eau

À part son utilisation comme matériau de remplacement du muscle naturel, l'hydrogel de polyacrylamide peut être employé dans le développement des pompes non mécaniques pour la purification de l'eau.

Une étude intitulée « *Design and analysis of a non-mechanical polyacrylamide filtration pump for purifying wastewater* » est faite sur ce sujet. Dans cette étude nous avons présenté une conception d'une pompe pour la filtration de l'eau qui possède un taux d'écoulement contrôlée par une tension électrique. Cette technologie repose sur deux propriétés du gel:

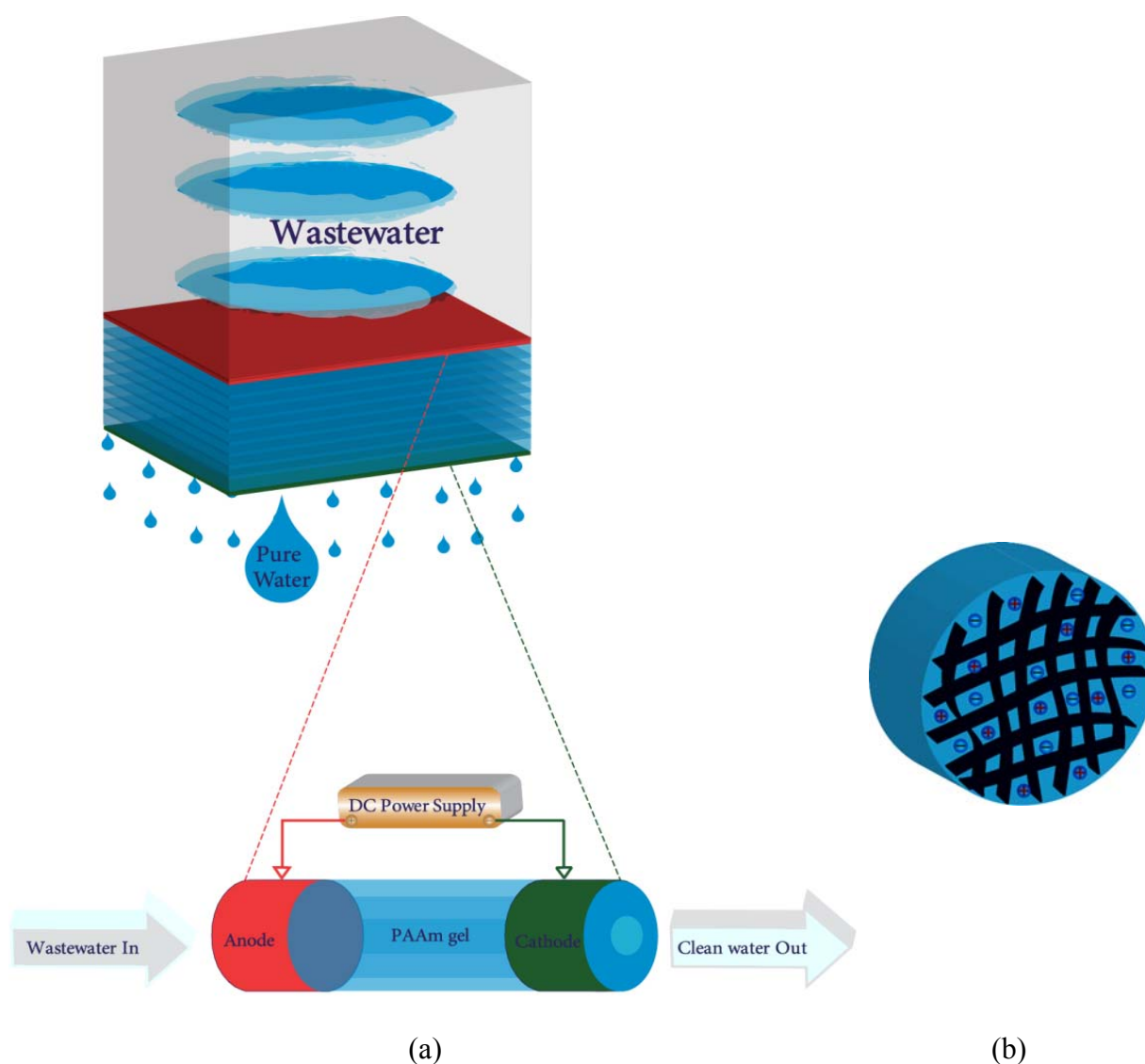
- le phénomène de syneresis qui se présente au niveau de l'électrode négative lors de l'application d'une tension électrique à l'extrémité du gel,
- la porosité du gel qui ne laisse passer que les molécules et ions qui sont d'une taille plus faible que la taille des pores de la matrice du gel.



**Figure 3.** (a) Représentation schématique (b) Photos d'une unité de pompage.

Une tension appliquée à l'extrémité du gel induit un gradient de pH dans le gel qui se rétrécit avec l'expulsion d'un montant considérable d'eau par syneresis hors de la matrice du gel du côté de l'électrode négative.

Pour maintenir sa neutralité, le gel étant en contact avec eau de rebut du côté de l'électrode positive, il absorbe l'eau et les petites molécules qui possèdent un volume molaire plus petit que la dimension de ses pores et qui peuvent par suite traverser la matrice (Figure 4).

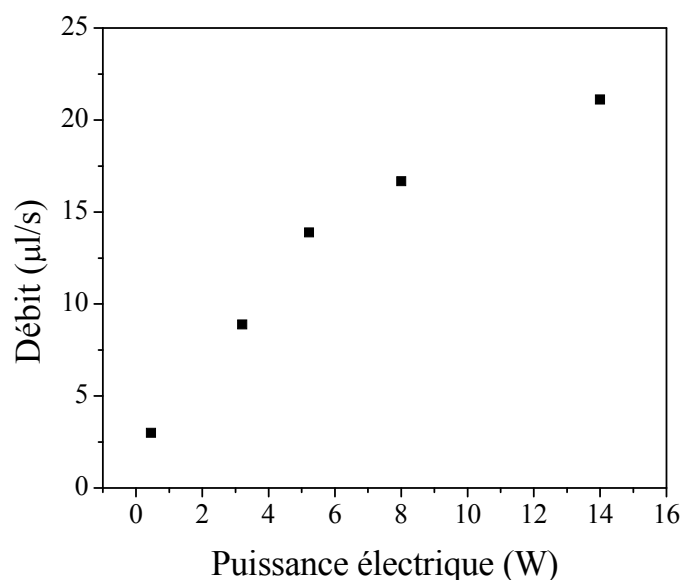


**Figure 4.** Représentation schématique (a) du système de pompage contrôlé et de filtration formés par plusieurs unités de pompage (b) de la matrice gel.

La sélectivité des ions absorbés (filtration) est contrôlée par la taille des pores de l'hydrogel et peut être ainsi changée en variant la structure du gel. Le gel joue alors le rôle de membrane sélective, la matrice polymère présentant des pores microscopiques peut être utilisée à la place des espèces granulaires utilisées dans les dispositifs classiques de purification. Seuls les ions

ayant un volume plus petit que la taille des pores peuvent traverser le gel, les produits organiques et les déchets ayant un volume molaire significativement plus grand ne pouvant pas passer.

Une relation linéaire existe entre la puissance électrique et le débit d'eau éjectée. Alors le taux d'écoulement est contrôlé par la tension électrique permettant à l'opérateur de contrôler la production d'eau pure pour obtenir le volume désiré.



**Figure 5.** Variation du débit d'eau sortant de la pompe en fonction de la puissance électrique.

Des études plus poussées doivent être faites dans ce domaine afin d'améliorer le système. Ces études doivent prendre en considération:

- L'évaluation de la qualité de l'eau extraite en fonction des gels de différentes microstructures,
- La durée de vie du gel et la possibilité de la fabrication des pompes rechargeables,
- Les réactions avec les électrodes. En effet la décomposition des électrodes métalliques durant l'électrolyse affecte la qualité de l'eau sortante et l'utilisation des électrodes est coûteuse en partie. Ce problème peut être résolu en développant des électrodes en gel comme il est présenté plus haut.

D'autres applications comme les capteurs de pH et de concentration en sels peuvent être aussi développées. Il serait de plus intéressant d'étudier la possibilité d'exploitation de cet hydrogel comme matrice de support de cellules vivantes compte tenu de sa ressemblance avec



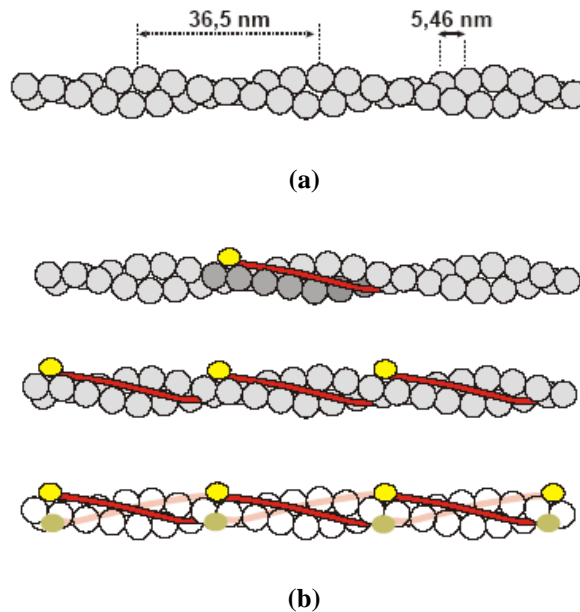
les milieux biologiques. C'est un domaine en plein essor et nous pouvons dire pour réellement conclure que l'ère des hydrogels ne fait que commencer.

## **Annexes**

---

## Annexe 1 (a). Structure des muscles squelettiques striés

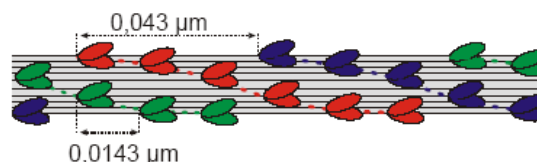
Un filament d'actine est une double hélice formée de polymères d'actine globuleuse «actine G» (Figure 1(a)). L'actine G est une protéine globuleuse dont le poids moléculaire est d'environ 42000 daltons et le diamètre d'environ 4 à 5 nm. Sur ces hélices existent des molécules filamenteuses de tropomyosine constituée de deux chaînes protéiques hélicoïdales et de complexes globulaires de troponine. La molécule de tropomyosine et la molécule de troponine sont répétées régulièrement toutes les 7 molécules d'actine G (Figure 1(b)).



**Figure 1.** (a) Représentation schématisée d'une double hélice d'actine, (b) Représentation schématisée d'un filament d'actine avec la tropomyosine en rouge et la troponine en jaune.

Un filament de myosine est un ensemble de chaînes lourdes et légères dont l'extrémité forme une double tête globulaire sur laquelle se trouve le site de liaison à l'actine et un site ATP (Adénosine TriPhosphate) asique.

Les têtes de myosine sont disposées de façon hélicoïdale comme si le filament épais était constitué de trois brins torsadés.



**Figure 2.** Représentation schématisée d'un filament de myosine.

La distance entre deux têtes appartenant à la même hélice est de 14,3nm. La distance entre deux têtes appartenant à des hélices différentes est de 0.043μm.

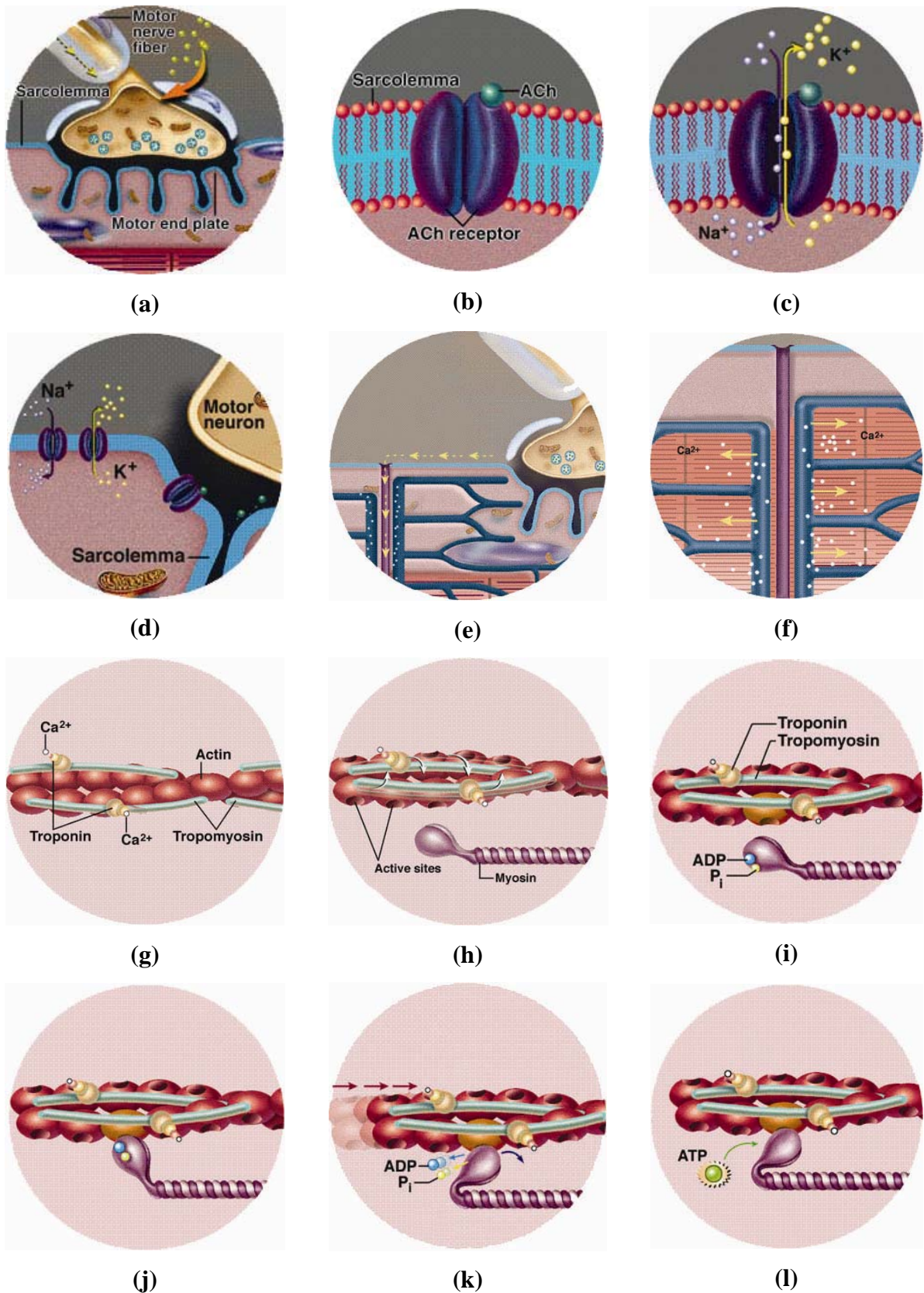
## **Annexe 1 (b). Activité musculaire**

La fibre musculaire est une cellule excitable (quelques cm de longueur et 10 à 100  $\mu\text{m}$  de diamètre). Dans les conditions physiologiques, elle répond à une excitation nerveuse par une contraction.

Les influx nerveux lui parviennent par les motoneurones prenant naissance de la moelle épinière. La transmission de ces influx nerveux des terminaisons du motoneurone à la fibre musculaire se fait à travers un espace synaptique dite la plaque motrice (Figure 3(a)). Au niveau de la plaque motrice, le message électrique est converti en un message chimique résultant de la libération dans l'espace synaptique, par les terminaisons, d'un neurotransmetteur l'Acétylcholine (Ach) (Figure 3(b)).

La réception de ces molécules par des récepteurs membranaires nicotiniques spécifiques de l'Ach, localisés à la surface de la fibre, déclenche une série de modifications ioniques, électriques et moléculaires dans cette dernière. En effet, au repos, la différence de potentiel entre le milieu intra et extra cellulaire est de  $-70\text{mV}$ . Cette polarisation négative est due à un gradient de concentration en ions  $\text{Na}^+$  élevé dans le liquide extracellulaire et à la migration des ions  $\text{K}^+$  de la cellule musculaire. Sous l'effet d'un stimulus d'intensité suffisante, le potentiel de repos se rapproche du potentiel seuil de la membrane de la fibre qui est de l'ordre de  $-50$  à  $-55\text{mV}$ , provoquant la naissance d'un potentiel d'action (PA). Au cours du PA, la dépolarisation se manifeste par l'ouverture des canaux pour les  $\text{Na}^+$  et l'augmentation de la conductance de ces ions vers l'intérieur de la cellule de manière à atteindre un potentiel de  $30\text{mV}$  (Figure 3(c)). La dépolarisation est suivie de la repolarisation pour laquelle les canaux  $\text{Na}^+$  se referment lentement et les canaux  $\text{K}^+$  s'ouvrent de manière à augmenter la conductance de ces ions vers le milieu extracellulaire (Figure 3(d)). Le potentiel de membrane est rétabli après une légère hyperpolarisation qui est due à la sortie excessive des ions  $\text{K}^+$ . Cependant le PA qui se propage à la surface membranaire atteint la profondeur de la fibre (Figure 3(e)) au niveau du système tubulaire transverse et provoque la libération de  $\text{Ca}^{2+}$  (Figure 3(f)).  $\text{Ca}^{2+}$  se fixe sur la troponine changeant ainsi sa conformation et entraînant un déplacement de la molécule de tropomyosine qui libère le site de liaison de la tête de myosine sur l'actine (Figure 3(g)). De plus, il y a reprise de l'activité ATP (Adénosine TriPhosphate) asique de la tête de myosine qui provoque l'hydrolyse de l'adénosine triphosphate en ADP (Adénosine DiPhosphate) et Pi (Phosphate inorganique) produisant ainsi de l'énergie (Figure 3(i)). Le Pi puis l'ADP se détachent de la tête de myosine provoquant l'accentuation de la rotation de cette tête d'un angle de  $90^\circ$  à  $50^\circ$  à  $45^\circ$  (Figure 3(j), 5(k)). Seule la présence d'une nouvelle

molécule d'ATP permet la dissociation de la liaison entre actine et myosine et l'arrêt du glissement (Figure 3(l)).



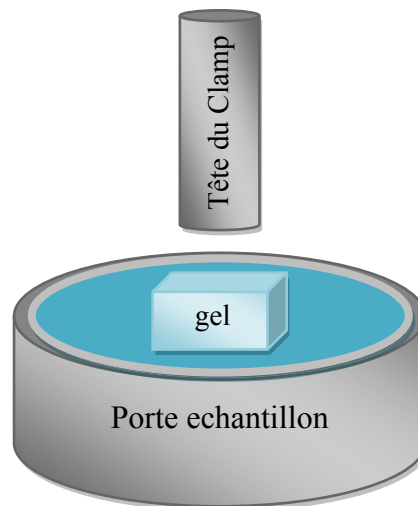
**Figure 3.** Représentation graphique du processus de glissement des myofilaments.

## Annexe 2. DMA

Les propriétés mécaniques des échantillons en gel de PAAM sont testées en utilisant TA Instruments DMA 2980. Le mode de compression est utilisé depuis que les gels ne sont pas assez rigides pour être étirés. En plus il est plus convenable de faire les tests sans arracher les échantillons du milieu liquide dans lequel ils sont gonflés.

Des gels de longueur  $L=10\text{mm}$  de largeur  $l=10\text{mm}$  et d'épaisseur  $e=5\text{mm}$  sont placés à l'intérieur d'un porte-échantillon rempli par le liquide dans lequel les gels ont déjà été gonflés pour éviter leur rétrécissement durant les mesures.

La valeur absolue de la déformation est tracée en fonction de la contrainte. La tangente à la courbe contrainte (déformation), pour les faibles déformations [0%, 2%], est tracée et sa pente est calculée pour évaluer la valeur du module d'Young de chaque échantillon.

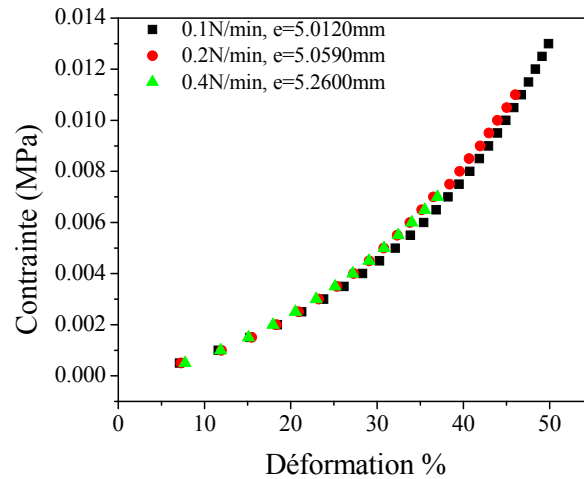


**Figure 4.** Représentation schématique de 'hydrogel à l'intérieur du porte échantillon.

### *Calibrage*

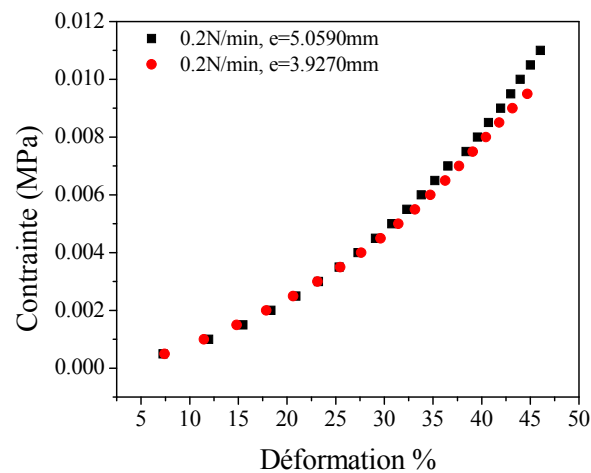
Plusieurs tests avec différentes conditions de mesures sont faits afin de choisir les paramètres les plus convenables.

Dans un premier temps un balayage en force est fait. La force appliquée en fonction du temps est variée pour des échantillons ayant approximativement la même épaisseur.



**Figure 5.** Variation de la contrainte en fonction de la déformation pour des différentes forces.

Puisqu'il est difficile d'avoir des échantillons ayant exactement la même épaisseur, un balayage en épaisseur est fait pour étudier l'effet de la variation de l'épaisseur sur les mesures effectuées à 0,2 N/min.



**Figure 6.** Variation de la contrainte en fonction de la déformation pour différentes épaisseurs.

La variation de l'épaisseur entre 3.9 et 5mm n'a pas un effet sur la variation des résultats dans le domaine élastique des faibles déformations. Les études ultérieures sont faites en appliquant une force de 0.2N/min et en maintenant l'épaisseur presque constante autour de 5mm.

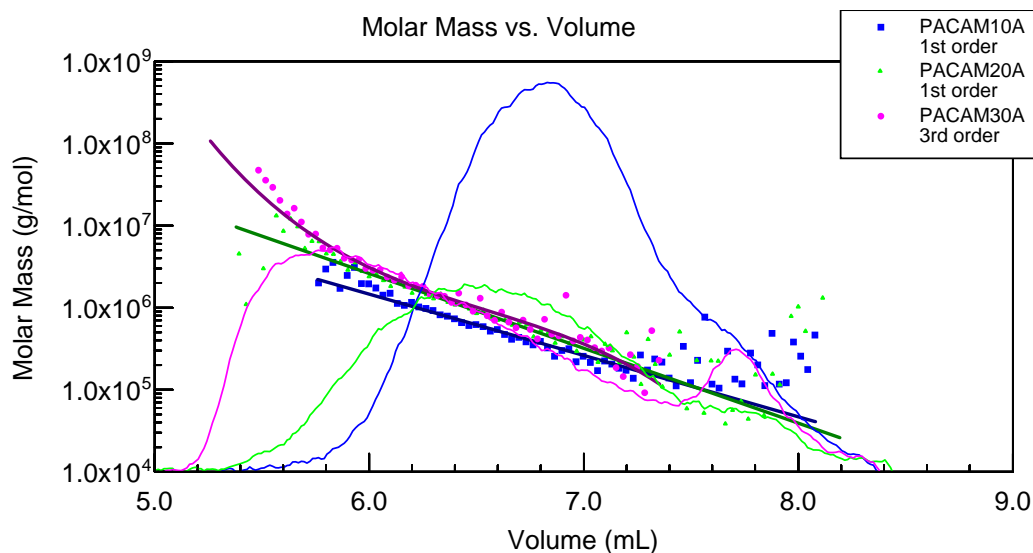
### Annexe 3. Mesures des masses molaires moyennes par Size Eclusion Chromatography (SEC)

Les masses molaires moyennes des gels (Tableau 1) sont mesurées par chromatographie en utilisant une pompe « Waters 510 », un détecteur réfractométrique « Gilson 132 » et un appareil de diffusion de lumière Dawn DSP « Wayatt Technology ». La colonne est remplie d'« PL Aquagel –OH mixed », le tampon utilisé est le phosphate di sodique 0.01M NaCl 0.15M pH=7.

**Tableau 1.** Gels de PAAM linéaires non réticulés.

Gel	Composition	Masse molaire moyenne	Viscosité (Pa.s)
10 %	20ml AAM 10%, 100µl APS, 20 µl TEMED	4.171e+05 g/mol	15x10 <sup>-3</sup>
20 %	20ml AAM 20%, 100µl APS, 20 µl TEMED	1.156e+06 g/mol	300x10 <sup>-3</sup>
30 %	20ml AAM 30%, 100µl APS, 20 µl TEMED	7.774e+06 g/mol	~

Les résultats sont analysés par le programme WTC Astra « Wayatt Technology » et présentés ci dessous.



**Figure 7.** Mesure de la masse molaire moyenne



**ASTRA 4.73.04 summary Report for PAAM 10%:**

File : C:\WTC\DATA\PLAQOHM\PACAM10A.ADF  
Sample ID : linear polyacrylamide 10% c=0.1 v=10 PLaquagelOH mixed  
Operator : JML

**COLLECTION INFORMATION**

Collection time : Tue Apr 28, 2009 04:23 PM  
Instrument type : DAWN DSP  
Cell type : K5  
Laser wavelength : 632.8 nm  
Solvent name : NaCl0.15M ph7  
Solvent RI : 1.330  
Calibration constants  
    DAWN : 2.0000e-05  
    » AUX1 : 1.0500e-05  
Flow rate : 0.800 mL/min

**PROCESSING INFORMATION**

Processing time : Wed Apr 29, 2009 09:10 AM  
DAWN/AUX1 delay : 0.170 mL  
Fit method / model : Zimm  
Calculation method : dn/dc + AUX Constant  
USING FITTED DATA : MM fit = 1st order Radius fit = none  
Detectors used: 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16

**RESULTS**

! PEAK #1  
Volume (mL) : 5.760 - 8.080  
Slices : 349  
A2 (mol mL/g<sup>2</sup>) : 0.000e+00  
Fit degree : 1  
Injected Mass (g) : 1.0000e-06  
Calc. Mass (g): 1.0396e-05  
dn/dc (mL/g) : 0.150  
Polydispersity(Mw/Mn) : 1.930±0.057 (2.9%)  
Polydispersity(Mz/Mn) : 3.166±0.141 (4%)

**Molar Mass Moments (g/mol)**

Mn : 2.161e+05 (2.5%)  
**Mw : 4.171e+05 (1.6%)**  
Mz : 6.843e+05 (3%)

**R.M.S. Radius Moments (nm)**

Rn : 54.0 (23%)  
Rw : 46.4 (21%)  
Rz : 49.3 (15%)

**ASTRA 4.73.04 summary Report for PAAM 20%:**

File : C:\WTC\DATA\PLAQOHM\PACAM20A.ADF  
Sample ID : linear polyacrylamide 20% c=0.1 v=10 PLaquagelOH mixed  
Operator : JML

**COLLECTION INFORMATION**

Collection time : Tue Apr 28, 2009 04:56 PM  
Instrument type : DAWN DSP  
Cell type : K5  
Laser wavelength : 632.8 nm  
Solvent name : NaCl0.15M ph7  
Solvent RI : 1.330  
Calibration constants  
DAWN : 2.0000e-05  
» AUX1 : 1.0500e-05  
Flow rate : 0.800 mL/min

**PROCESSING INFORMATION**

Processing time : Wed Apr 29, 2009 09:11 AM  
DAWN/AUX1 delay : 0.170 mL  
Fit method / model : Zimm  
Calculation method : dn/dc + AUX Constant  
USING FITTED DATA : MM fit = 1st order Radius fit = none  
Detectors used: 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16

**RESULTS**

! PEAK #1  
Volume (mL) : 5.380 - 8.193  
Slices : 423  
A2 (mol mL/g<sup>2</sup>) : 0.000e+00  
Fit degree : 1  
Injected Mass (g) : 1.0000e-06  
Calc. Mass (g): 6.2224e-06  
dn/dc (mL/g) : 0.150  
Polydispersity(Mw/Mn) : 4.300±0.169 (3.9%)  
Polydispersity(Mz/Mn) : 10.106±0.650 (6%)

**Molar Mass Moments (g/mol)**

Mn : 2.689e+05 (3%)  
Mw : 1.156e+06 (2.1%)  
Mz : 2.717e+06 (5%)

**R.M.S. Radius Moments (nm)**

Rn : 91.6 (24%)  
Rw : 99.9 (11%)  
Rz : 153.6 (6%)

**ASTRA 4.73.04 summary Report for PAAM 30%:**

File : C:\WTC\DATA\PLAQOHM\PACAM30A.ADF  
Sample ID : linear polyacrylamide 30% c=0.096 v=10 PLaquagelOH mixed  
Operator : JML

**COLLECTION INFORMATION**

Collection time : Tue Apr 28, 2009 03:27 PM  
Instrument type : DAWN DSP  
Cell type : K5  
Laser wavelength : 632.8 nm  
Solvent name : NaCl0.15M pH7  
Solvent RI : 1.330  
Calibration constants  
DAWN : 2.0000e-05  
» AUX1 : 1.0500e-05  
Flow rate : 0.800 mL/min

**PROCESSING INFORMATION**

Processing time : Wed Apr 29, 2009 09:12 AM  
DAWN/AUX1 delay : 0.170 mL  
Fit method / model : Zimm  
Calculation method : dn/dc + AUX Constant  
USING FITTED DATA : MM fit = 3rd order Radius fit = 3rd order  
Detectors used: 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16

**RESULTS**

! PEAK #1  
Volume (mL) : 5.260 - 7.353  
Slices : 315  
A2 (mol mL/g<sup>2</sup>) : 0.000e+00  
Fit degree : 1  
Injected Mass (g) : 9.6000e-06  
Calc. Mass (g): 7.0160e-06  
dn/dc (mL/g) : 0.150  
Polydispersity(Mw/Mn) : 7.719±0.737 (10%)  
Polydispersity(Mz/Mn) : 33.459±9.390 (28%)

**Molar Mass Moments (g/mol)**

Mn : 1.007e+06 (2.8%)  
Mw : 7.774e+06 (9%)  
Mz : 3.370e+07 (27%)

**R.M.S. Radius Moments (nm)**

Rn : 92.4 (4%)  
Rw : 259.2 (2.8%)  
Rz : 629.4 (3%)